



**1949**

**Anionok szorpciója kationcserével módosított bentonitokon**

doktori (PhD) értekezés

Buzetzky Dóra Beáta

Témavezető

Dr. Kónya József

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Juhász-Nagy Pál Doktori Iskola

Debrecen, 2020



Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Juhász-Nagy Pál Doktori Iskola Alkalmazott Ökológia doktori programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen 2020. január 06.

.....  
a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Buzetzky Dóra Beáta doktorjelölt 2015-2018 között a fent megnevezett Doktori Iskola Alkalmazott Ökológia doktori programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2020.január 06.

.....  
a témavezető aláírása



**Anionok szorpciója kationcserével módosított bentonitokon**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében  
a Környezettudomány tudományágban

Írta: Buzetzký Dóra Beáta okleveles környezetmérnök

Készült a Debreceni Egyetem Juhász-Nagy Pál Doktori Iskolája  
(Alkalmazott Ökológia Doktori programja) keretében

Témavezető neve

Dr. Kónya József

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Dévai György

.....

tagok: Dr. Bányai István

.....

Dr. Borics Gábor

.....

A doktori szigorlat időpontja: 2018. november 5.

Az értekezés bírálói:

.....

.....

.....

.....

A bírálóbizottság:

elnök: .....

.....

tagok: .....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Az értekezés védésének időpontja: ..... .



## **Köszönetnyilvánítás**

Hálával tartozom témavezetőmnek Prof. Dr. Kónya József nyugalmazott egyetemi tanárnak továbbá Prof. Dr. Nagy Noémi egyetemi tanárnak a munkám és az értekezésem során nyújtott segítségükért, hasznos tanácsaiért és türelmükért.

Köszönettel tartozom Kovács Eszter Mária tudományos segédmunkatársnak hasznos tanácsaiért és támogatásáért. Nemes Zoltán egykori munkatársamnak és Gombosné Németh Éva vegyésztechnikusnak is köszönettel tartozom a gyakorlati munkám során nyújtott segítségükért. Köszönöm továbbá BSc és MSc hallgatóknak is a munkát.

Az MP-AES mérésekért köszönettel tartozom Tóth Csilla Noéminek, a röntgendiffrakciós mérésekért pedig Dr. Kónya Péter a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet tudományos főmunkatársának, az előzetes Mössbauer-eredményekért pedig Prof. Dr. Kuzmann Ernő az ELTE munkatársának tartozom köszönettel.

Végül hálával tartozom családomnak támogatásukért és biztatásukért.

A kutatás a Nemzeti, Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal NKFIH 120265 számú pályáza és a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.





## Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	1
2.	Irodalmi áttekintés.....	4
2.1	Bentonit agyagkőzet tulajdonságai.....	4
2.2	Agyagásványok határfelületi folyamatai.....	7
2.3	A megkötődés leírására vonatkozó kinetikai és egyensúlyi modellek.....	9
2.4	Környezetszennyező anionok megkötésére irányuló korábbi kutatások.....	11
2.4.1	Eutrofizáció megakadályozásának lehetőségei.....	11
2.4.2	Ivóvizek arzénmentesítésének módjai.....	15
2.5	Hosszú felezési idejű hasadványok megkötése.....	18
2.5.1	<sup>36</sup> Cl- és <sup>131</sup> I- izotópok megkötésének vizsgálatával kapcsolatos korábbi eredmények áttekintése.....	20
2.5.2	A szakirodalomban megtalálható módszerek a TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> megkötésére.....	24
3	Anyag és módszer.....	29
3.1	Kísérleti körülmények.....	29
3.1.1	Módosított bentonitok előállítása.....	29
3.1.2	Anionok megkötődésének kinetikai vizsgálata módosított bentonitokon.....	31
3.1.3	Anionok megkötődésének egyensúlyi vizsgálata módosított bentonitokon.....	33
3.1.4	Az arzenitionok szorpciója felszín alatti vízből.....	34
3.1.5	Foszfát- és arzenitionok deszorpciója háromértékű kationcserélt bentonitokon.....	34
3.2	Analitikai módszerek.....	35
3.2.1	Módosító fémionok koncentrációjának meghatározása röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával (XRF).....	35
3.2.2	Foszfáttartalom meghatározása spektrofotometriával.....	37
3.2.3	Fém tartalom meghatározása mikrohullámú plazma atomemissziós spektrometriával (MP-AES).....	39
3.2.4	<sup>131</sup> I és a <sup>99m</sup> Tc relatív megkötődésének meghatározása gamma-spektrometria segítségével.....	39
3.2.5	<sup>36</sup> Cl mérése folyadékszintillációs spektrometriával.....	40
3.2.6	A kísérletek során használt oldatok pH mérése és <sup>99m</sup> Tc szorpciója során az oldatok redoxpotenciálmérése.....	41
3.2.7	d(001) bázislaptávolság meghatározása röntgendiffrakcióval (XRD).....	41
4	Eredmények.....	42

4.1	A módosított bentonitokon megkötött RFF-, Fe- Ag-, Mn, Cr-, Sn-ionok mennyiségének meghatározása röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával .....	42
4.2	Anionok megkötődésének kinetikai vizsgálata módosított bentonitokon.....	43
4.2.1	Foszfát- és arzenit(III) -ionok kinetikai vizsgálatai módosított bentonitokon.....	43
4.2.2	A jodidion szorpciójának kinetikai vizsgálata Ag <sup>+</sup> -ionnal módosított bentoniton.....	49
4.2.3	<sup>99m</sup> TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -ionok szorpciójának kinetikai vizsgálata Mn-, Cr-, Sn-bentonitokon.....	50
4.3	Anionok szorpciójának egyensúlyi vizsgálata módosított bentonitokon.....	51
4.3.1	Foszfát- és arzenit(III) -ionok szorpciójának izotermái La-, Ce-, Y-, Fe- módosított bentonitokon .....	52
4.3.2	Arzenitionok szorpciója felszín alatti vízből.....	57
4.3.3	Foszfát- és arzenitionok deszorpciója háromértékű kationcserélt bentonitokról .....	58
4.3.4	Klorid- és jodidionok szorpciós izotermái Ag-bentoniton .....	64
4.3.5	<sup>99m</sup> TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -ionok szorpciója Mn-, Cr- Sn-bentonitokon .....	74
4.4	A montmorillonit d(001) bázislaptávolsága a módosított bentonitokban az ioncsere, szorpció és deszorpció után .....	78
5	Összefoglalás.....	85
6	Summary .....	89
	Irodalomjegyzék.....	93

## 1. Bevezetés

A XXI. század egyik fontos célja a környezet állapotának javítása. A szennyező anyagok kibocsátása kedvezőtlen hatást gyakorolhat a környezetre és a közegészségügyre. Ezért elsődlegesen olyan kezelési folyamatok kialakítására van szükség, melyek elkülönítik és eltávolítják a szennyeződések a környezetükből. Így kutatásom célja a környezetszennyező anionok (foszfát- és arzenionok) és hosszú felezési idejű izotópok ( $^{36}\text{Cl}$ -,  $^{129}\text{I}$ -,  $^{99}\text{Tc}$ -izotópok, mint pertechnetátionok  $\text{TcO}_4^-$ ) megkötése módosított agyagkőzeteken. Mivel ezek a vizsgálni kívánt szennyezők anionos jellegűek, a természetes agyagokon nem szorbeálódnak számottevő mértékben, ezért a migrációjuk viszonylag gyors, a környezetben levő vízzel együtt történik. Ennek csökkentésére szolgálnak azok a módosítások, melyek olyan kötőhelyeket teremtenek az agyagkőzetekben, ahol az anionok is tudnak szorbeálódni, ill. kicsapódhatnak a felületen rosszul oldódó sók formájában, ezzel csökkentve a migrációt.

Kutatásom egyik fontos részét képezi a foszfátion és arzenion szorpciójának vizsgálata különböző módosított bentonitokon. Fontosnak tartom a foszfát és arzén eltávolítását a vizeinkből, hiszen az eutrofizáció és az ivóvizeink arzénszennyezése globális probléma. Ez azért fontos, mert a foszfátion, mely az egyik legkárosabb szennyező, nagy mennyiségben kerül a természetbe, azon belül is a vizekbe, ahol vízvirágzást okoz. Azokban a természetes vizekben, ahol a foszfátion felaszaporodott a növényi burjánzás közvetve oxigénhiányt eredményez, melynek hatására a magasabb rendű élőlények elpusztulnak. Fontosnak tartom továbbá az arzén eltávolítását a vizeinkből, mivel az Európai Unióhoz való csatlakozás után csökkent az arzén koncentrációra vonatkozó határérték az ivóvizben, és ez még most is sok

megyében problémát okoz. Bentonit használatával ez a két probléma megoldható lenne, így lehetőség nyílna a természetes vizek eutrofizációjának megelőzésére, illetve az ivóvizek arzénmentesítésére.

Napjainkban egyre nagyobb hangsúlyt kapnak az olcsó és hatékony anyagok, melyek alkalmasak lehetnek a foszfor és arzén eltávolítására. A bentonit az egyik legnagyobb mennyiségben, és legkülönbözőbb módokon felhasznált agyagkőzet. Fő agyagásványa a montmorillonit, mely határfelületi folyamatok leírására, szorpciós jelenségek vizsgálatára alkalmas, hiszen jól meghatározott tulajdonságokkal és szemcsemérettől független kationcserélő képességgel rendelkezik. Mivel a bentonit egy könnyen hozzáférhető és olcsó agyagkőzet a környezetvédelmi célú felhasználása is előtérbe került. Számos kutatás témáját képezte a különböző ionokkal módosított bentonitok szerkezetének vizsgálata, illetve ezeknek a módosított bentonitoknak az ionmegkötő képessége. A vizsgálatok odáig vezettek, hogy ausztrál kutatók lantanionnal módosított bentonitot állítottak elő, a Phoslock-ot (Douglas, 2002), mellyel csökkenthető az élővizekbe bekerült oldott foszfátion koncentrációja. Vizsgálataimat lantán-bentoniton, és további módosított bentonitokon végeztem: Ce(III)-, Y(III)- és Fe(III)- bentonitokon. A vasat olcsó ára, míg a cériumot pedig előfordulási gyakorisága miatt választottam, hiszen a földkéregben a cérium gyakoribb a réznél (55 ppm vagy g/t). Ezek használata egy gazdaságosabb megoldást biztosítana.

A kutatásom másik részét képezi a hosszú felezési idejű izotópok ( $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ) megkötődésének vizsgálata módosított bentonitokon nyomjelzéses módszerrel.  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{131}\text{I}$  izotópok megkötődését ezüst-bentoniton, a  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -izotópok, mint pertechnetátionok ( $\text{TcO}_4^-$ ) megkötődését pedig Mn-, Cr-, Sn-bentonitokon tanulmányoztam. A hosszú élettartamú kis és közepes

aktivitású radioaktív hulladékok, illetve a kiégett fűtőelemkazetták tárolása problémás, hiszen a hasadványtermékek kijuthatnak a környezetbe. A természetes földtani gátak a  $^{235}\text{U}$  hasadványtermékei közül az anionokat nem kötik meg, így ezek az anionos radioaktív anyagok nem kötődnek meg a természetes agyagokon vagy a mérnöki gátakon. Ezért a montmorillonit rétegek közötti terében lévő kationokat olyan kationokra cseréltem, amelyek ezekkel a radioaktív anionokkal reakcióba lépnek. A jodid- és kloridionok kationokkal alkotott sóinak oldhatósága alapján a halogenidionok tűntek a legalkalmasabbnak ennek az ötletnek a tesztelésére, mivel a halogenidionok az ezüstionnal kicsapódnak.

A  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  -ionok szorpcióját vizsgáltam Mn(II)-; Cr(III)-, Sn(II) - $\text{TcO}_4^-$  redoxreakció segítségével, mely során elméletben a radionuklid  $^{99\text{m}}\text{TcO}_2$  formában kiválhat, ezáltal megkötődhet. Ebből a célból Mn-, Cr-, Sn-bentonitokat állítottam elő. Munkám célja elsősorban az, hogy megállapítsam a Mn-, Cr-, Sn-bentonitok milyen mennyiségben, illetve milyen körülmények között képesek megkötni a perteknetátionokat. A kémiai formákat meghatározó pH és a redoxpotenciál értékekre fókuszálva, és termodinamikai adatok alapján szeretném értelmezni a tapasztalatokat. Az eredmények hasznosak a radioaktív hulladéktárolók, illetve mérnöki gátak tervezésénél. Eredményeim segítséget nyújthatnak annak megakadályozásában, hogy a nem kívánt szennyezőanyagok kijussanak a természetbe.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1 Bentonit agyagkőzet tulajdonságai

A bentonit ásványok keverékéből tevődik össze és az egyik legnagyobb mennyiségben, és legkülönbözőbb módokon felhasznált agyagkőzet. Fő alkotórésze a montmorillonit agyagásvány. A jó minőségű bentonitok montmorillonit-tartalma megközelítőleg 80-90% (Filep, 2010).

Az ásványok természetes eredetű kristályos (vagy néhány esetben amorf) anyagok. Szilárd halmazállapotúak, és a kristályos ásványok esetén rendezett atomi szerkezetük van. Az agyagásványok alacsony hőmérsékleten, kémiai vagy biológiai úton tavakban, réteg vagy talajvizekben és tengerekben keletkeznek. A felszíni mállásnak köszönhetően a felszíni kőzetek elaprózódnak, és a természeti hatásoknak köszönhetően belekerülnek a felszíni vagy rétegek közötti vizekbe, ahol lerakódnak és megszilárdulnak. Az agyagásványok a primer szilikátok átalakulásával keletkező szekunder ásványok, melyek a talaj agyagfrakciójának legfontosabb alkotói. Az adszorpciós és ioncserélő képességük miatt jelentős szerepük van a talajtani folyamatok szabályozásában.

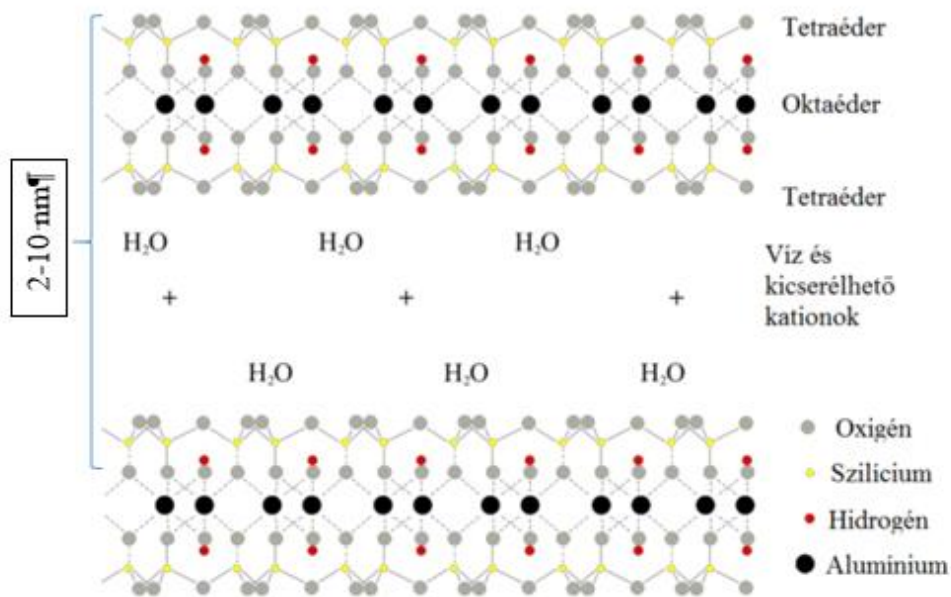
Csoportosításuk a kapcsolódó rétegek és jellemzőik alapján történhet:

- 1:1 típusú kétrétegű agyagásványokban a tetraéder és oktaédersík aránya 1:1
- 2:1 típusú háromrétegű agyagásványokban a két tetraédersík közre zár egy oktaédersíket
- 2:1:1 típusú háromrétegű agyagásványokban két oktaédersík és két tetraédersík kapcsolódik egymáshoz

A 2:1 típusú agyagásványoknak három további csoportját különböztethetjük meg: illit, vermikulit és szmektit. A szmektit csoport további két alcsoportra bontható: dioctaéderes szmektit és trioktaéderes szmektit (Filep, 1998).

A legtöbb agyagásvány síkhálós alumínium-szilikát, melyekre jellemző az izomorf helyettesítés, azaz a Si-tetraéderében a Si-ot  $\text{Al}^{3+}$ - ionok, az oktaéderes rétegben az  $\text{Al}^{3+}$ -ot  $\text{Mg}^{2+}$ - és  $\text{Fe}^{2+}$ - ionok helyettesítik, ezáltal negatív töltésfelesleg alakul ki. Ennek a töltésfeleslegnek köszönhető a szilikátok kationmegkötő képessége, mivel a negatív töltésfelesleget a rétegeközi térben levő hidratált kationok ( $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ -ionok) semlegesítik (Nagy, 2009; Filep, 2010). A helyettesítések mértéke az eltérő lelőhelyeken lejátszódó kőzetképződési folyamatok miatt különbözik, így az ásvány összetétele és töltése is eltérő lehet (Filep 1998, 2010).

A bentonit agyagkőzet a TOT (tetraéderes-oktaéderes-tetraéderes) típusú rétegszilikátok közül a szmektit csoportba tartozó montmorillonit agyagásványt tartalmazza, melynek szerkezeti modellje az 1. ábrán látható. Megfigyelhetjük az ábrán a TOT rétegek összekapcsolódását továbbá a rétegeközi teret is, melynek köszönhető a montmorillonitok nagy belső felülete, és kötőhelyeinek nagy száma.



1. ábra: A montmorillonit szerkezete (Birkland, 1974)

A réteges szerkezetből adódóan a montmorillonit kétféle felülettel rendelkezik. Az egyik a külső felület, amely a szemcsék határoló felületeinek összessége, nagyságát tehát a szemcseméret határozza meg. A belső felület kb. egy nagyságrenddel is nagyobb lehet a külső felületnél, nagysága nem függ a szemcsemérettől. Az egyes ásványok esetében csak a külső felületről beszélhetünk (illit, kaolinit, allofánok, oxidok hidroxidgélek, oxidhidroxidok), míg a montmorillonit vagy a vermikulit esetében a belső felület az összes felület 80-95%-át teszi ki (Filep, 1988).

A montmorillonit agyagásványt két fontos tulajdonság jellemzi, mely a saját részecskeszerkezetnek köszönhető. E két tulajdonság a duzzadóképeség, illetve a kationmegkötő- és ioncserélőképesség. A duzzadóképeséget a rácyszerkezet rugalmas volta teszi lehetővé, míg az ioncserélő, illetve az ionmegkötő képességét az izomorf helyettesítésekből adódó, vagy a



törésfelületeken keletkező töltések erőtere biztosítja. Ezeken a helyeken az ellenkező töltésű ionok adszorbeálódhatnak, s így a megkötött ionok az oldatban lévő ionokkal kicserélhetők. (Nagy, 2009; Filep, 2010).

Az agyagásványok közül a legnagyobb ioncserélő képességgel a montmorillonit rendelkezik, a TOT rétegek között duzzadt állapotban 2-10 nm távolság van (Filep, 1998).

A montmorillonit tehát modellanyagként használható a kőzetek és talajok határfelületi folyamatainak vizsgálatában. Szerkezete megfelelő a geológiai képződmények legfontosabb határfelületi folyamatainak modellezéséhez. Fontos szerepet játszik a talaj tápanyagciklusában. Emellett számos mezőgazdasági, ipari és környezetvédelmi alkalmazással rendelkezik (Nagy, 2009).

A kísérleteim során Ca-bentonitot használtam, mely azt jelenti, hogy kicserélhető kationként Ca-ionokat tartalmaz. Ezt a Ca-iont cseréltem La(III)-, Ce(III)-, Y(III)- és Fe(III)-, Ag-, Mn(II); Cr(III)-, Sn(II)-ionokra.

## 2.2 Agyagásványok határfelületi folyamatai

A környezetszennyező anyagok megkötődése a szilárd fázisokon, köztük az agyagásványokon történhet ioncserével, adszorpcióval, kicsapódással vagy ezek kombinációjával. Mivel a nettó felületi töltés jellemzően negatív, a kationok felhalmozódása jellemző.

Az adszorpció fizikai folyamat, melynek lényege, hogy a folyadék vagy gáz fázisban található eltávolítandó komponensek szilárd felületen megkötődnek. Ez a megkötődés az adszorbeálandó molekula és az adszorbens közötti elektrosztatikus erőknek és a van der Waals erőnek köszönhető. Az adszorpció fő jellemzője tehát, hogy az adszorbeált részecskék elfoglalják a felület szabad

helyeit. Ha két vagy több különféle anyag adszorbeálódik, kompetitív adszorpció lép fel. Vizes oldatban a kompetitív adszorpció minden esetben bekövetkezik, mert a vízmolekulák lefedik a szilárd anyag teljes felületét. A víz koncentrációja azonban általában sokkal nagyobb, mint az oldott anyagoké, tehát a víz koncentrációjának változása elhanyagolható. Az adszorpció különleges esete a belső és külső felületek töltéseinek semlegesítése. Az állandó töltést semlegesítő hidratált kationok abszorbeált kationoknak tekinthetők a belső felületeken, vagyis a rétegek közötti térben. Mivel az állandó töltés teljesen semlegesítve van, a felület lefedettsége (borítottsága) 1, és a kationok a belső felületeken találhatók (Nagy, 2009; Kónya, 2009).

A víz és az ionok mellett egyéb anyagok is adszorbeálódhatnak mind a külső, mind a belső felületen. Mivel a kőzetek és a talajok felülete erősen hidrofil, a hidrofil anyagok erősebben adszorbeálódnak, mint a hidrofób anyagok.

A másik fontos határfelületi folyamat az ioncsere, amelynek során a rétegek közötti térben vagy a külső felületeken lévő ionok más ionokra cserélődnek.

A geológiai képződmények felületén a kicsapódás több fajtáját különböztetjük meg. Az egyik típusról akkor beszélünk, ha egyes komponensek koncentrációja eléri az oldhatósági szorzat értékét, az oldat túltelítetté válik, és egy új szilárd fázis csapódik ki. A kicsapódás az oldatban történik, anélkül, hogy szilárd felület lenne jelen. Amikor azonban szilárd fázis van jelen, felületi kicsapódásról beszélünk; ilyenkor a csapadék a szilárd fázison képződik, megváltoztatva annak összetételét. Három típusát különböztetjük meg. Az első, amikor a csapadék monomolekuláris rétegben képződik. A második lehetőség a koprecipitáció, ha egy kis koncentrációjú komponens egy másik nagy koncentrációban lévő komponenssel kicsapódik, ha be tud épülni a nagy koncentrációban lévő komponens kristályrácsába. Ebben az esetben a vastagsága nagyobb lehet, mint az egyrétegűnél. A harmadik eset során pedig

a kation a törésfelületeken kötődik, így kristálynövekedési folyamat kezdődik el (Nagy, 2009; Kónya, 2009).

A szakirodalomban az ioncserét és a csapadékképződést gyakran adszorpciónak tekintik, és termodinamikailag adszorpciós egyenletekkel és izotermákkal jellemzik, viszont ezek a folyamatok alapvetően különbözőek. Az adszorpciót a felületi energia csökkenése irányítja, és a szabad felületen történik. Az ioncsere kompetitív folyamat a folyadékfázis ionösszetétele által meghatározott már fedett felületen. Ezért, figyelembe véve az ioncserét, a felületen nincsenek szabad helyek, a felületi lefedettség mindig 1-gyel egyenlő. A kicsapódást, beleértve a kolloid-képződést, a folyadékfázis összetétele, a kristályszerkezet (koprecipitáció) vagy az elsődleges kémiai erők szabályozzák. Ezért fontos, hogy meghatározzuk a határfelületi reakció mechanizmusát és a lejátszódó folyamatokat egy rendszer vizsgálása esetén (Kónya, 2009; Nagy, 2009).

### 2.3 A megkötődés leírására vonatkozó kinetikai és egyensúlyi modellek

A megkötődés vizsgálata információt ad a vizsgált anyag megoszlásáról a szilárd és az oldatfázis között. Számos modellt ismerünk, melyek leírják a szorpciós kinetikai folyamatot, melyek pszeudo-elsőrendű, pszeudo-másodrendű, homogén felületi diffúziós modell (HSDM), Elovich és szemcsén belüli diffúziós modellekként ismertek. Egy egyszerű kinetikai modell, amely leírja az adszorpciós folyamatot, a pszeudo-elsőrendű egyenlet. Lagergren (1898) vezette be ezt a modellt a szilárd/folyadék rendszerek adszorpciójára a kémiai kinetikus elsőrendű egyenlet (1) alapján.

$$A = A_e * (1 - \exp(-kt)) \quad (1)$$

ahol  $t$  az idő,  $A$  a bentonit ionkoncentrációja,  $A_e$  a bentoniton lévő szorbeált ion maximális mennyisége,  $k$  az elsőrendű sebességi konstans.

A 2.2 fejezetben tárgyalt határfelületi folyamatokat szorpciós izotermákkal írhatjuk le. Ezek az izotermák információt adnak magáról a megkötődésről, továbbá a megkötött és az oldatban lévő mennyiségről az egyensúly beálltát követően. Több egyensúlyi modellt ismerünk, amelyek leírják az adszorpciós folyamatot, pl. Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin- Radushkevich, stb. Legtöbbjük azonban nem alkalmas vizes oldatból történő adszorpció leírására néhány, de fontos probléma miatt. A vizes oldatban leggyakrabban használt adszorpciós izoterma modellek a Langmuir és a Freundlich modellek (Kónya, 2009; 2013).

Néhány tanulmány egyidejűleg több modellt is értékel, és több modellt használ egyidejűleg. Például Langmuir- és Freundlich- modelleket alkalmaznak ugyanazon kísérleti eredményekre (Kónya, 2009; 2013). A Langmuir- és a Freundlich- modellek azonban két ellentétes feltételezésen alapulnak: a felület homogén (Langmuir) vagy heterogén (Freundlich); a szorbeált részecskék között nincs kölcsönhatás (Langmuir), vagy a szorbeált specieszek közötti kölcsönhatások lehetségesek (Freundlich). Emiatt a két modell egyidejűleg nem érvényes (Kónya, 2009; 2013).

A Langmuir- izotermát eredetileg a gázmolekulák homogén felületeken történő adszorpciójára hozták létre, de a szilárd/oldat rendszerekben gyakran használták. (Langmuir, 1918). A Langmuir-egyenlet matematikailag kifejezhető az alábbiak szerint:

$$a = z * \frac{\frac{c_e}{K}}{1 + \frac{c_e}{K}} \quad (2)$$

és linearizált alakban:

$$\frac{c_e}{a_e} = \frac{c_e}{z} + \frac{K}{z} \quad (3)$$

ahol  $a_e$  az egyensúlyi állapotban megkötött mennyiség (mol/g), a  $c_e$  az egyensúlyi oldat koncentrációja (mol/dm<sup>3</sup>),  $z$  a maximális szorpciós kapacitás (mol/g) és  $K$  a szorpciós komplex oldékonysága ( mol/dm<sup>3</sup>).

A kapott egyenes meredeksége megadja a maximális szorpciós kapacitást, a tengelymetszet pedig a szorpciós komplex oldékonysága.

## 2.4 Környezetszennyező anionok megkötésére irányuló korábbi kutatások

### 2.4.1 Eutrofizáció megakadályozásának lehetőségei

A foszfor az egyik fő ásványi tápanyag, az összes élő szervezet számára nélkülözhetetlen és fontos elem (Ryther, 1971; Correll, 1998). A természetes vizekben viszont a nagy foszfátkoncentráció (0,03 mg/dm<sup>3</sup> felett) eutrofizációhoz vezethet, melyet manapság a vízminőség egyik legfontosabb problémájának tekintenek (Wetzel, 2001). Az édesvízi és a part menti ökoszisztémák legfontosabb vízminőségi problémáját a tápanyag feldúsulása révén az eutrofizáció jelenti (Smith, 2003, Conley, 2009; Smith, 2009). Az eutrofizáció számos problémát okozhat a tavakban élő élőlények számára, mint például a fényáteresztés csökkentése, a biológiai sokféleség csökkenése és az algák virágzása (Sutcliffe, 1992). Az eutrofizáció során a természetes vizekben a tápanyag feldúsul és elszaporodnak az elsődleges termelő szervezetek (fitoplankton, hínár és más mocsári növények). Azokban a természetes vizekben, ahol a foszfátion felszaporodott a növényi burjánzás közvetve

oxigénhiányt eredményez, melynek hatására a magasabb rendű élőlények elpusztulnak. (Sutcliffe, 1992).

A foszfátok mezőgazdasági műtrágyákból és más forrásokból, például kezelt és kezeletlen szennyvízből származhatnak, melyek szerves anyagot, valamint szappanokat és mosószereket tartalmaznak (Jarvie, 2006). A foszfátok származhatnak olyan diffúz forrásokból is, mint a városi víz lefolyása vagy olyan természetes forrásokból, mint például a kőzetek oldódása (Pieterse, 2003).

A vizek eutrofizációjának megakadályozására a kutatók különféle módszereket alkalmaztak. Ezek a módszerek csoportosíthatók fizikai, kémiai és biológiai kategóriákba. Fizikai például a vizek foszfor tartalmának szűrése homokszűrő vagy membránszűrő segítségével (Leo, 2011), kémiai például a foszfátion fémsókkal történő kicsapása (Feng, 2003) vagy kristályosítása (Sedlak, 1991). De idetartozik még a flokkuláció (Langer, 2017), vagy az adszorpció (Haghseresht, 2009) is. A biológiai módszerek alkalmazzák a P felvételét/asszimilációját növényekben, mikroorganizmusokban (Boelee, 2011). Sok települési szennyvíztisztító telepen a foszfátiont kémiai vagy biológiai csapadékkal távolítják el. A kémiai kicsapás hátránya, hogy költséges és nagy mennyiségű iszapot állít elő, melyet megfelelő módon kell ártalmatlanítani. A biológiai folyamatok pedig érzékenyek pl. a hőmérsékletre (Goscianska, 2018). A foszfátion Ca-alapú anyagokkal történő kicsapódásához lúgos pH-ra van szükség, mert a savas pH késlelteti ezt a folyamatot. Ezen kívül ez az eljárás általában kevésbé hatékony, ha a foszfátkoncentráció viszonylag alacsony (Wang, 2016).

Próbálkoztak már az üledékben való megkötéssel, alumíniumvegyületek hozzáadásával (Tanada, 2003), és bentoniton történő szorpcióval is (Haghseresht, 2009). Más kutatások során pedig megállapították, hogy

önmagában alumíniumvegyületek hozzáadásával sem lehet eredményesen megakadályozni az eutrofizációt, mert savas pH érték esetén az  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ból alumíniumion válik ki, amely toxikus a vízben élő gerincesek számára (Reitzel, 2013). Lúgos pH- érték esetén pedig kevesebb foszfátiont tudtak megkötni ezzel a módszerrel (Chen, 2012; Reitzel, 2013, 2017). A tavak eutrofizációjának ellenőrzése érdekében viszont elengedhetetlen a foszfátionok eltávolítása a nem pontszennyező forrásokból. A természetes üledékeket és tiszta ásványokat használó foszforadszorpciós folyamatok nagy figyelmet kaptak (Lamers, 1998; Hongshao, 2001; Kim, 2003; Royer, 2006; Sibrell, 2009). Napjainkban egyre nagyobb érdeklődés mutatkozik az olcsó és hatékony és környezetbarát anyagok iránt. Így az összes technika közül a szorpció bizonyult a legeredményesebbnek, mert nagy mennyiségű foszfátiont lehet vele eltávolítani. Előnye továbbá, hogy egyszerűen kivitelezhető, gazdaságos, és nem káros a vízi élőlények számára. Ennek köszönhetően számos kutató publikált azzal kapcsolatban, hogy a bentoniton foszfátiont szorbeáltak. A bentonitot számos vízkezelési alkalmazásban használják, mert olcsó és könnyen hozzáférhető agyagkőzet, nagy fajlagos felületű és nagy kationcsere kapacitással rendelkezik. Így az ipari felhasználása mellett a környezetvédelemben is nagymértékben használják (Bedelean, 2010; Sen, 2011; Xi, 2011).

Az irodalomban megtalálható foszfor-szorbensek között szerepelnek kalcium-alapú anyagok (Yin 2014), alumínium-oxid és vas-hidroxid (Genz, 2004), vörösiszap (Wang, 2008), alumínium és alumínium-hidroxid (Georgantas, 2005), cirkónium-hidroxidok (Chitrakar, 2006), kemencesalak (Xue, 2009), pernye (Ugurlu, 1998), szintetikus hidrotalcit (Kuzawa,2006), mezopórusos szilikátok (Shin, 2004), ferrihidrit (Carabante, 2010), oxid-szennyeződések

(Zeng, 2004), titán-dioxid (Delaney, 2011) zeolit (Karapinar, 2009) módosított agyagok (Wang, 2016, Gibbs, 2011, Zamparas, 2012, Haghseresht, 2009).

A vas-oxid, vörösiszap, pernye, karbonátok mint szorbensek kedvező tulajdonságaik mellett ugyanazzal a hátránnyal bírnak, nevezetesen az adszorbeált foszfáton újra felszabadulhat, ha az oldat kémiai tulajdonságai, például a pH és a redox körülmények, megváltoznak (Haghseresht, 2009; Douglas, 2004). Tanada és mtsai (2003) és Zeng és mtsai (2004) megvizsgálták, hogy a vas-oxid és a vörösiszap foszfáton eltávolító képességét a foszforkoncentráció csökkentésében erősen befolyásolja az oldat pH-ja. Melnyk és mtsai (1974) és Recht és mtsai (1970) szerint a foszfáton kicsapása a lantanion hatására szélesebb pH-tartományban (4,5–8,5) volt hatékonyabb, mint a Fe(III)- vagy az alumíniumsók esetén.

Douglas és mtsai (2004) számoltak be a ritkaföldfémek, különösen a lantán hatékonyságáról a foszfáton eltávolítása kapcsán. A rhabdophane néven ismert  $\text{LaPO}_4$  vegyület vízben oldhatatlan só, amely kis koncentráción és kis pH-n is képződik. Firsching és mtsai (1991) vizsgálták a  $\text{LaPO}_4$  oldékonyságát ( $K_{ps} = -24,76$ ) és megállapították, hogy a ritkaföldfémek közül ez a csapadék a legkevésbé oldékony. Ezen kívül a szerzők megjegyezték, hogy a lantán-foszfát csapadék oldékonysága a hőmérséklet emelkedésével csökkent (Firsching, 1991). Viszont fontos megemlíteni, hogy nagy koncentrációban a La-ion mérgező a vízi szervezetekre. De ez a hátrány kiküszöbölhető, ha lantaniont beépítjük a nagy kationcsere képességű agyagásványokba (Kuroki, 2014).

Ezt használták fel a Phoslock kifejlesztése során is az 1990-es évek közepén Ausztráliában (Commonwealth Tudományos és Ipari Kutatási Intézet; CSIRO) (Douglas, 2002). Számos publikált szakértői áttekintés készült a Phoslock hatékonyságáról az eutrofizáció kapcsán (Robb, 2003; Akhurst, 2004; Ross,



2008; Vopel, 2008; Ross, 2008; Haghseresht, 2009; Geurts, 2011; Hickey, 2009; Lürling, 2010, Egemose, 2010; Van Oosterhout, 2011; Gibbs, 2011; Meis, 2011; Lürling, 2012; Reitzel, 2013, Van Oosterhout, 2013).

Ebből az ötletből kiindulva, Istenmezejéről származó Ca-bentonitot módosítottam ritkaföldfémionokkal és vasionnal. A La-módosított bentonit mellett olyan gazdaságosabb alternatívákat is vizsgáltam, mint az ittrium(III)-, a cérium(III)- és a vas(III)- ionokkal módosított bentonitok.

Számos tanulmány foglalkozott az agyagok regenerálásával is. A deszorpció céljából alkalmaztak pl. NaCl-t (Ramesh, 2002), HCl-t (Manohar, 2005; Lenoble, 2002), NH<sub>4</sub>Cl-t (Adebowale, 2005) és foszfátot (Manning, 1997).

#### 2.4.2 Ivóvizek arzénmentesítésének módjai

Az egyik legértékesebb anyag a Földön az emberi fogyasztásra alkalmas tiszta víz. Az ivóvízforrások gondatlan kezelése és mérgezése óriási problémát okoz a világon. Az ivóvíz arzénszennyezése mindenhol problémát jelent a világon, elsősorban a fejlődő országokat érinti, ahol az ivóvíz főként a felszín alatti vizekből áll (Welch, 1988). Az arzén antropogén hatásra kerül a vizekbe, de általában geogén eredetű (Kaltreider, 2001). Magyarországon is ilyen eredetű a vizekben megtalálható arzén. A felszín alatti vizekben az arzén oxianionokként van jelen arzenition ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) és arzenátion ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) formájában. Az arzénkoncentráció határértéke 50  $\mu\text{g/l}$ -ről 10  $\mu\text{g/l}$ -re csökkent (WHO, 2010), így ez több országban problémát jelent, Magyarországon is több megyében. Az As(III)-ion toxikusabb, mint az As(V)-ion, és nehezebb is eltávolítani a vízből, mint az As(V)-iont, és általában a magyarországi mélységi vizekben nagy mennyiségben fordul elő.

Az arzén belélegzéssel, lenyeléssel vagy bőrön át történő felszívódással juthat az emberi szervezetbe (Meacher, 2002). Az epidemiológiai vizsgálatok azt

mutatják, hogy az arzén kölcsönhatásba lép az emberi szervezet néhány hormonjával és az ivóvíz magas arzénkoncentrációjának köszönhetően a húgyhólyag-, a tüdő-, a máj-, a bőr- és más rákok kockázata megnő (Kaltreider, 2001; Jain, 2000). Számos módszert találtak ki az arzén ivóvízből történő eltávolítására, mint például az adszorpció, az oxidáció, a csapadékképződés vagy az ioncsere (Ungureanu, 2015). Talán a leggyakoribb arzéneltávolítási módszer a koaguláció és a lágylítás (Wang, 2001). Az arzenit(III)-ion oxidációja a kevésbé toxikus arzenát(V)-ionná a kezelés fontos szakasza, az arzenátion hatékonyabb eltávolítása miatt (Borho, 1996; Meng, 2000; Subramanian, 1997). Ennek a módszernek azonban mind a beruházási, mind pedig az üzemeltetési költségei magasak, különösen egy szegényebb vagy ritkábban lakott övezetben (Hug, 2001). Ezért is alapvető fontosságú olyan módszerek kifejlesztése, amelyek lehetővé teszik ezeknek a létesítményeknek az ivóvíz alacsony költségekkel történő és egy lépcsőben megvalósítható arzénmentesítését.

A fenti technikák mindegyikének megvannak a maga előnyei és hátrányai, s mindezeket figyelembe véve nehéz megválasztani a megfelelő módszert. A hagyományos technikáknak sok hátránya van, ilyen például a költség (oxidáció, koaguláció – flokkuláció – szűrés és nanoszűrés), nagy szuszpenzióelőállítás (elektrokémiai kezelés, koaguláció–flokkuláció), membránszennyezés (nanoszűrés) és az ionkoncentráció folyamatos monitorozása (ioncserék) (Goswami, 2012).

Az adszorpciós módszereket széles körben használják kedvező eltávolítási hatékonyságuk, rugalmasságuk, gazdaságosságuk és a folyamatok könnyű kivitelezhetősége miatt.

Napjainkban számos fém-oxid adszorbens terjedt el az arzén eltávolítására, például aktivált bimetál-oxidok (Basu, 2011; Goh, 2009; Gupta, 2010), vas-

oxid (Dixit, 2003; Luther, 2012; Zhu, 2011), alumínium-oxid (Kim, 2004; Li, 2011; Lin, 2001) és más fém-oxidok (Gu, 2005; Luengo, 2011).

Az arzén eltávolítására a vizes oldatból leggyakrabban használt adszorbens az aktivált alumínium-oxid, főként a természetben előforduló gyakorisága miatt (Ren, 2014). Viszont problémák merülnek fel a használatával szemben. A pH beállítása, a viszonylag kis adszorpciós képessége és az alumínium-oxid feloldódása megakadályozták az aktivált alumínium-oxid szélesebb körű alkalmazását (Zhang, 2003). Továbbá az aktivált alumínium-oxidhoz képest a vas(III)-oxid nagyobb affinitást mutatott az arzén esetében, különösen az As(III) –ionra nézve (Ghosh, 1987).

Az arzén eltávolításának szokásos módszerei, például a mész, az alumíniumsó vagy a vas-szulfátos koagulációs kicsapás nedves iszapot eredményeznek, és a szekunder kezeléshez gyakran végső szűrést igényelnek. Az irodalom azt mutatja, hogy a ritkaföldfémek különböző hidrogén-oxidjai jól adszorbeálják az anionokat (Wasay, 1996).

Tokunaga és mtsai (1997) lantán-hidroxid (LH), lantán-karbonát (LC) és bázikus lantán-karbonát (BLC) segítségével távolította el az As(V)- vegyületet a vizes oldatokból. Az arzén eltávolítása az elsőrendű kinetikát követte semleges pH-tartományban, és a sebességállandók sorrendje  $LH > LC > BLC$  volt. Az optimális pH-tartomány 3–8 volt az LH, 4–7 az LC és 2–4 a BLC esetén. Két mechanizmust javasoltak: az egyik az arzén adszorpciója semleges vagy lúgos pH-n, ahol a La-ion nem oldódik, és a másik javasolt mechanizmus az oldhatatlan lantán-arzenát,  $LaAsO_4$  kicsapása volt savas pH-n (Tokunaga, 1997). Itt is igaz az, hogy az agyagásványok lantánionnal vagy más ritkaföldfémionokkal történő módosításával kiküszöbölhetők azok káros hatásai (Kuroki, 2014).

Számos kísérlet folyik olyan szorbensek kifejlesztésére, melyek olcsón, hatékonyan, a környezet szennyezése nélkül képesek az arzént megkötni. Például agyagkőzeteket is használnak a szennyező anyagok szorpciójához, mivel ezek olcsóak és mindenütt jelen vannak a természetben (Hu, 2010).

## 2.5 Hosszú felezési idejű hasadványok megkötése

A fajlagos energiatermelést tekintetve az atomerőművek által termelt energia nagyságrendekkel nagyobb más erőművek által termelt energiával összevetve. Elmondható továbbá, hogy mind gazdasági mind pedig környezetvédelmi szempontból is kedvezően hat a környezetünkre, a szén- és egyéb fosszilis anyagokat égető erőművek kedvezőtlen hatásával szemben, azok káros kibocsátásai miatt. A megújuló energiák esetében a nap-, szél- és vízi energia hasznosítására alkalmas eszközök gyártása, megsemmisítése, illetve az így előállított elektromos energia tárolása is környezetszennyező. Az atomerőművek működésük során radioaktív gázok kerülnek ki, de ezek mértéke és tartalma is állandó monitorozás alatt áll. Az atomerőművekkel kapcsolatos egyik legnagyobb probléma a radioaktív hulladékok biztonságos tárolásának megoldása. A hosszú távú tárolás felméréséhez elengedhetetlen a radionuklidok, különösen a hosszú élettartamú radionuklidok fizikai-kémiai viselkedésének megértése a környezetben. A kiégett fűtőelemek a legnagyobb aktivitású hulladékok, melyek tartalmazzák a neutron-urán kölcsönhatás következtében keletkező több száz féle hasadványt és transzurán magot. Radioaktív hulladékok keletkezhetnek továbbá a zárt és nyitott források felhasználása, illetve az uránbányászat, üzemanyaggyártás, újrafeldolgozás, során. A nagy aktivitású hulladékok végleges elhelyezése előtti kezelésének módjait 3 csoportba sorolhatjuk:

- Reprocessálás: A radioaktív hasadványok elválasztása a transzurán elemektől és az urántól a kiégett üzemanyag újrahasznosításának céljából. A reprocessálással megvalósítható az üzemanyag 97%-nak újrahasznosítása. Előnye, hogy csökken a hosszú felezési idejű nagy aktivitású hulladékok mennyisége, mivel a könnyen tárolható rövid felezési idejű izotópok elválaszthatók.

- Transzmutációs folyamat: A folyamat során nagy rendszámú atommagokat (pl. Hg, Pb, Bi) spallációs reakcióban nagy energiájú protonokkal szétrobbantják. A keletkező nagyszámú neutron magreakcióba lép a hasadványokkal és azokat energiatermelő reakcióban rövidebb felezési idejű izotópokká alakítja.

- Megfelelő földtani képződménybe helyezés: Kb. 10000 évig tárolható itt, így megakadályozható a környezetbe kerülése. Erre megfelelők lehetnek pl. az agyagok.

Mindhárom esetben földalatti tárolás lesz szükséges, csak a hulladék mennyisége lesz különböző (Nagy, 2008).

Földtani körülmények között a hulladékban előforduló kationok szorpciója az agyagásványokon a jellemző folyamat, vannak azonban olyan hosszú élettartamú anionos radioaktív anyagok, mint például a  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{79}\text{Se}$ , és bizonyos esetekben  $^{14}\text{C}$  és  $^{99}\text{Tc}$ , amelyek vízben jól oldódnak, és nem kötődnek meg a mérnöki gátakon vagy a természetes anyagon. Ezért ezeknek a korlátoknak a sérülése révén elérhetik a bioszférát, ami potenciális kockázatot jelent a nukleáris hulladék ártalmatlanításának környezetében. Munkám során a  $^{36}\text{Cl}$ -,  $^{131}\text{I}$ - és  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -izotópok megkötésével foglalkoztam. A következő alfejezetekben ezekre szeretnék egy kicsit részletesebben kitérni.

### 2.5.1 $^{36}\text{Cl}$ - és $^{131}\text{I}$ - izotópok megkötésének vizsgálatával kapcsolatos korábbi eredmények áttekintése

A környezetben a  $^{36}\text{Cl}$  természetes forrásból is megtalálható, a  $^{40}\text{Ar}$ -ból kozmikus sugárzás hatására keletkezik a légkörben. Ezen kívül keletkezik még a felszíni kőzetekben és a talajban a K-, Ca- és Cl-ionok és a kozmikus sugárzás kölcsönhatásai során, valamint a környezetben a stabil  $^{35}\text{Cl}$  is aktiválódhat a termikus neutronokkal történő magreakció révén (Bentley, 1986, Phillips, 1990). A sztratoszférában képződik a természetes  $^{36}\text{Cl}$  körülbelül kétharmada. Az  $^{238}\text{U}$  spontán bomlása során keletkező alfa-részecskék és a különböző elemek, pl. O, Na, Mg, Al, Si magreakciója szintén  $^{36}\text{Cl}$  képződéséhez vezethet (Bird, 1991). Az atomreaktorok termikus neutronjai is termelnek  $^{36}\text{Cl}$ -t a szerkezeti anyagban levő  $^{35}\text{Cl}$ -ből, ami a betonozáshoz használt vízben levő kloridionokkal kerül be (Sheppard, 1996). A  $^{36}\text{Cl}$  hosszú távú hatással lehet az emberi egészségre, mivel felezési ideje  $3,01 \times 10^5$  év.

Radioaktív jód az  $^{235}\text{U}$  nukleáris hasadásában keletkezik, a jódizotópok az atomreaktorokból normál üzemmenet, a nukleáris üzemanyag-újrafeldolgozás vagy nukleáris balesetek során egyaránt kikerülhetnek a környezetbe (Fukushima, Csernobil). Orvosi alkalmazások céljából is előállítják őket (Buessler, 2012, Woo, 2013). A radioaktív jódizotópok eltérő felezési idővel rendelkeznek, a legrövidebb ( $^{123}\text{I}$ ) 13 óra és a leghosszabb ( $^{129}\text{I}$ )  $1,57 \times 10^7$  év. A jód izotópok jól oldódnak a természetes vizekben, így kezelés nélkül bekerülhetnek a vízi környezetbe (óceánok, felszín alatti vizek és folyók) (MacLean, 2004). Általában a radioaktív jód szervetlen ( $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ) és szerves jódként van jelen a vizes közegben. A radioaktív jód felhalmozódása

pajzsmirigyrákot, leukémiát és anyagcsere-rendellenességeket okozhat az emberi szervezetben (Kinly, 2005).

A szakirodalomban különböző módszereket vizsgáltak a radioaktív jód eltávolítására. Ezek például a membránszétválasztás (Sancho, 2006), adszorpció (Zhang, 2016, 2013; Nenoff, 2007; Theiss, 2016a), csapadékképződés (Liu, 2016) vagy ioncsere (Decamp, 2013; Tachibana, 2015).

Különböző szorbenseken tesztelték a jód eltávolítását a folyadékfázisokból: ásványok (pl. fém-szulfidok, hidrotalcitok és szilikátok) (Faghihian, 2002; Ikeda, 1994; Mattigod, 2003; Theiss, 2016b), szerves anyagokkal módosított agyagok (Bors, 1990; Bors, 1994, 1998, 2000), természetes szerves anyagok (Steinberg, 2008; Xu, 2016; Yamaguchi, 2010), fém-oxidok (Zhang, 2007), kompozit szorbensek (Zhang, 2011), aktív szén (Sinha, 1997) és nanoanyagok (Mnasri, 2014).

Lettinga és mtsai (1972) arról számoltak be, hogy az aktív szén kis hatékonysággal távolítja el az  $^{131}\text{I}$ -et. Ebből a célból felületmódosított szeneket vizsgáltak.

Tolmacheva és mtsai (1960) és Kodama (1998; 1993) szervesetlen anioncserélőket alkalmaztak klorid- vagy jodidionok megkötésére oldatból. Az ilyen szervesetlen anioncserélőket általában nem könnyű elkészíteni, és nem alkalmasak nagyméretű alkalmazáshoz. Néhány szervesetlen anioncserélő toxicitása szintén problémát jelent. Például a  $\text{BiPbO}_2(\text{NO}_3)$  szervesetlen anioncserélő nem feltétlenül alkalmas ivóvízben vagy talajvízben való alkalmazásra (Kodama, 1998).

Lefevre és mtsai (1999, 2000) vizsgálták a jodidionok adszorpcióját réztartalmú vegyületeken is. A réz-oxid hidrogénionok részvételével reagált a

jodidionokkal réz-jodidot képezve, ám az adszorpció érzékeny volt az oldat pH-jára, semleges, és enyhén bázikus tartományban kis megkötés volt tapasztalható. A közönséges porózus anyagok, mint az alumínium-oxid és a hidrotalcit esetében fizikai adszorpcióval vagy ioncserével történt a jodidionok megkötése (Szczepaniak, 2002, Paredes, 2006). Az adszorpciós szelektivitás gyengének bizonyult, veresengés lépett fel a klorid- és jodidionok között (Szczepaniak, 2002). Megvizsgálták a jodidionok adszorpciós viselkedését egyes talajokon és ásványokon annak érdekében, hogy megfelelő töltőanyagokat lehessen felhasználni a radioaktív jodidok talajvízbe történő szállításának korlátozására (Dai, 2004, Hu, 2005, Devivier, 2004). Amikor a talajokat és az ásványokat a jodidionok adszorbeálására használták, az adszorpció elsősorban a vas-oxid vagy az alumínium-oxid felületén bekövetkező komplexképződéstől függött a talajban és ásványi anyagokban (Nagata, 2009).

Egy másik megközelítés a  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  és  $\text{Pb}^{2+}$  -kationokat tartalmazó vegyületek felhasználása, melyek csapadékot képeznek a megkötni kívánt jodidionokkal (Lefevre, 2003; Chapman, 2010; Sava, 2011). Nenoff és mtsai réteges hidrotalcitszerű Bi-I-oxidokat fejlesztettek ki, hogy a jodidionokat csapadék formájában kössék meg (Nenoff, 2007; Krumhansl, 2011).

Lefevre és mtsai (2003) szerint a  $\text{Cu}^+$ -ion a legígéretesebb kation az I<sup>-</sup> eltávolításhoz, viszonylag alacsony toxicitása és olcsóbb ára miatt. Liu és mtsai (2016)  $\text{CuCl}$ -t használtak a I<sup>-</sup> eltávolításához csapadék formájában a vizes oldatokból. A hátránya az, hogy az oldott oxigén könnyen oxidálja a rezet.

Az utóbbi időben az ezüst és vegyületei kaptak nagyobb figyelmet. A jódtól eltávolítására hatékonynak bizonyult az ezüst-klorid (Zhang, 2011), az argentit ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) (Asmussen, 2016), valamint az Ag-módosított aktív szén, zeolitok és



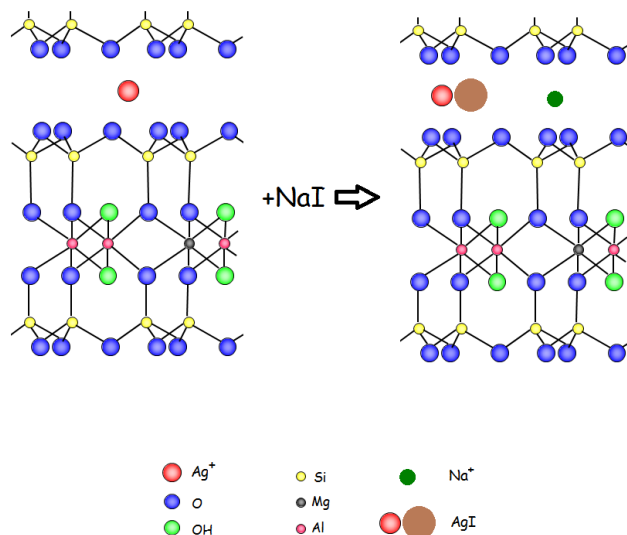
porózus szilícium-dioxid ( Asmussen, 2016; Chapman, 2010; Hoskins, 2002; Kikuchi, 1978; Mattigod, 2003; Mnasri 2014; Nenoff, 2014; Sadasivam 2016; Sanchez-Polo, 2006; Sheppard, 2006; Wu, 2015). A szerzők azt feltételezték, hogy a jodid az ezüstionnal oldhatatlan AgI-t képez.

Az Ag-alapú anyagok csak a jodid ( $I^-$ ) és a szerves jód eltávolítására hatásosak (Chebbi, 2016; Mattigod, 2003; Nenoff; 2014), de a  $IO_3^-$  esetében nem.

Ezeknek a vegyületeknek azonban a kis fajlagos felületük miatt alacsony szorpciós képességük volt és a folyamat lassan ment végbe (Lefevre, 2000; Chapman, 2010). A probléma megoldásához ezüstionnal lehet módosítani a természetes agyagásványokat.

Mіндеzeket alapul véve a montmorillonit rétegeközi terében lévő kationokat olyan kationra cseréltem, mely a megkötni kívánt anionokkal kicsapódhat. Így a halogenidionok ( $^{131}I$ ;  $^{36}Cl$ ) megkötésére az ezüstion tűnt a legalkalmasabbnak, mivel az ezüstionok a halogenidionokkal kicsapódnak. Kísérleteimhez a  $^{131}I$ -ot választottam, mivel 8 napos felezési idejével alkalmas laboratóriumi nyomjelzéses vizsgálatokra és feltételezhető, hogy analóg módon viselkedik a  $^{129}I$  izotópokkal.

A 2. ábrán látható a feltételezett mechanizmus. A baloldalon látható az ezüstionnal módosított montmorillonit, a rétegeközi terében pirossal jelölve a kicserélt ezüstionok. Ha ehhez a rendszerhez NaI/KI vagy NaCl adunk az ezüstionok a halogenidionokkal kicsapódnak, ezt mutatja a jobb oldali ábra, ahol a montmorillonit rétegeközi terében az AgI csapadékot tüntettem fel.



2 ábra: A jodid- és kloridionok szorpciós modellje Ag-bentoniton, ahol a Na<sup>+</sup> és I<sup>-</sup> ionok K<sup>+</sup> és Cl<sup>-</sup> ionokkal helyettesíthetők

### 2.5.2 A szakirodalomban megtalálható módszerek a TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> megkötésére

A nukleáris feldolgozó üzemek kibocsátásai, a nukleáris fegyverkísérletek és más források, mint például az atomerőművek és a metastabil <sup>99m</sup>Tc gyógyászati felhasználása jelentős mennyiségű <sup>99</sup>Tc kibocsátását eredményezi a környezetbe (Präválie, 2014). A <sup>99</sup>Tc egyre fontosabbá vált, mivel hosszú felezési idejű radionuklid, (2,13x10<sup>5</sup> év), míg a <sup>99m</sup>Tc rövid élettartamú (felezési ideje 6,0072 óra) és gyorsan <sup>99</sup>Tc-re bomlik. A <sup>238</sup>U spontán hasadással alakul ki a földkéregben. Orvosi diagnosztikai felhasználásban szintén előállítják a <sup>99m</sup>Tc bomlásával (Larsen, 1995). A technéciumnak nincs stabil izotópja, kémiájáról keveset tudunk, megkötése nehéz, de feltételezhetjük, hogy hasonló a VII B oszlop elemeihez (például Mn, Re). Amikor a környezetbe kerül, számos növényben és állatban akkumulálódhat (Schwochau, 2007). Ezért a <sup>99</sup>Tc megkötése fontos feladat. Alapvető

fontosságú, hogy megbízható és költséghatékony módszereket dolgozzanak ki a  $^{99}\text{Tc}$  eltávolítására, a folyékony hulladéktól kezdve a talajvíz alacsony radioaktivitási szintjéig. Oldhatósága és az adszorpciós viselkedése erősen függ az oxidációs állapotától. Oxigénezett környezetben ez a radionuklid a túlnyomórészt kémiaiilag stabil  $\text{Tc(VII)}$  oxidációs állapotban van pertechnetát anion ( $\text{TcO}_4^-$ ) formájában. Redukáló vagy anoxikus körülmények között a  $\text{Tc(IV)}$  forma a stabil, mint  $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Peretyazhko, 2008).

Az irodalomban több módszer is megtalálható a  $^{99}\text{Tc}$  eltávolítására pertechnetátionként, például ioncsere (Sarri, 2016), redukzív immobilizálás (Lenell, 2017), adszorpció (Hercigonja, 2018), folyadék-folyadék extrakció (Stepinski, 2010).

Számos szerves és szervetlen, természetes és mesterséges adszorbenst használtak a  $^{99}\text{Tc}$  eltávolítására a környezetből, például kitint (Pivarčiova, 2015), gyantákat és szivacsokat (Sarri, 2016; Nash, 2015), polimereket (Chen, 2002), fém-organikus vázszerkezetek (MOF) (Banerjee, 2016), aktív szenet (Popova, 2013, Daño, 2017). De ezeken kívül ismeretesek, mint szorbensek pl. réteges kettős hidroxid (LDH) (Sheng, 2016), alumínium-oxid és goethit (Kumar, 2011), agyagásványok (Shakira, 2011, Vinsova, 2004 Jedináková-Křížová, 2010; Jaisi, 2009; Milutinović-Nikolić, 2014, Hamárová, 2018).

Pivarčiova és mtsai (2015) meghatározták a kitin (biológiai eredetű természetes anyag) szerepét a pertechnetátionok szorpciójában különböző pH-értékeken. Megállapították, hogy a szorpció sebessége csökkent a pH emelkedésével. pH=3 esetén a szorpció 15 perc elteltével 80% volt, míg 180 perc után nagyobb pH mellett csak kb. 50%, míg a lúgos tartományban még alacsonyabb volt.

Munkám során olyan szorbenseket keresek, melyek alkalmasak lehetnek hulladéktárolók esetén pertechnetátionok megkötésére, mérnöki gátként

használhatók, emiatt fontos, hogy ellenálljanak a radioaktív sugárzásnak. Az irodalomban megtalálható számos szerves anyag, gyanta, melyeket radioaktív anionok megkötésére fejlesztettek ki azonban nem sugárállóak, így ilyen célra ezek a szorbensek nem alkalmasak.

Shakira és mtsai (2011), Vinsova és mtsai (2004) Jedináková-Křížová és mtsai (2010); Jaisi és mtsai (2009); Milutinović-Nikolić és mtsai (2014), Hamárová és mtsai (2018) módosított agyagokkal foglalkozott. Milutinović-Nikolić és mtsai (2014) HDTMA-ionnal (hexadecil-trimetil-ammonium-ion, szerves anyag) módosította a Szerbiából származó bentonitot. A cikkben különböző HDTMA/bentonit arányokat alkalmaztak. Amikor a módosított bentonit HDTMA-ion tartalma a kationcsere kapacitáshoz viszonyítva (CEC) alacsony volt, alacsony szorpciót figyeltek meg. Amikor azonban a HDTMA-ion tartalom meghaladta a kationcsere kapacitás értékét, az adszorpció nagyon sikeresnek bizonyult. Ahol az összes cserélhető kationt HDTMA kationra cserélték a külső bentonit részecske felülete megtartotta a szeretlen jelleget. Amikor a hozzáadott felületaktív anyag mennyisége meghaladta a bentonit CEC-értékét, a fölösleges felületaktív molekulák további  $^{99m}\text{TcO}_4$ -ionokat vonzottak (Milutinović-Nikolić,2014).

Vinsova és mtsai (2004) bentonit, bentonit-aktív szén, vaspor,  $\text{FeSO}_4$  és grafit keverékeit használta a pertechnetátionok megkötésére. A bentonit-grafit és a bentonit- $\text{FeSO}_4$  keverékek elhanyagolható szorpciós képességet mutattak, míg a bentonit kevesebb, mint 15%-t ért el. A nagyobb szorpciót vasporral és aktív szénrel kevert bentonitokkal érték el. Mindkét esetben 80-90% -os arányt figyeltek meg. Aktív szénen 30 perc elteltével majdnem 100% -os megkötődést sikerült elérni.

Hamárová és mtsai (2018) apatitot módosított ónionnal és ezen érték el nagy megkötődést. Hercigonja és mtsai (2018) többféle zeolitot használtak a

technécium eltávolításához. Viszont ebben a vizsgálatban először a Tc(VII) - et Tc(IV) -re redukálták SnCl<sub>2</sub>-vel, majd aztán adszorbeálták. A zeolitokat többféleképpen is módosították, melyek közül Co<sup>2+</sup> módosított zeolit bizonyult a leghatékonyabbnak.

Feltételezzük, hogy a technécium a vele egy csoportban lévő mangán kémiájához hasonló módon viselkedik a különböző reakciókban. A Mn(II) képes a Mn(VII) ionokkal redoxreakcióban Mn(IV) formába kerülni. A Mn(II) permanganometriás titrálása során MnO<sub>2</sub> csapadék keletkezik. Feltételezzük, hogy egy redukáló hatású fémion képes a <sup>99m</sup>Tc(VII) ionokat szorbeálni TcO<sub>2</sub> formájában. Tehát, ha a <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ionok hasonlóan viselkednek, mint az MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ionok, akkor a radionuklid elméletileg <sup>99m</sup>TcO<sub>2</sub>-formában kicsapódik, és ebben a formában a módosított bentonitokon szorbeálódhat. Tapasztalataimat a kémiai formákat meghatározó pH és redox potenciál értékekre, valamint a termodinamikai adatokra összpontosítva szeretném értelmezni. Munkám során olyan anyagot próbáltam meg előállítani, amely gyorsan nagy mennyiségű radioaktív szennyezőt tud megkötni miközben elenáll a sugárzásnak, így mérnöki gátként is használható a radioaktív hulladéktárolók kiépítésében. Munkám fő célja az volt, hogy Mn-, Cr-, Sn-módosított bentonitokat állítsak elő pertechnetátionok nagyfokú megkötésére. Munkám során a radioizotópos nyomjelzés alapjait figyelembe véve a <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ionok (2,13x10<sup>5</sup> éves felezési idejű és β-sugárzó) szorpcióját vizsgálom a nála kedvezőbb tulajdonságokkal bíró <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ionokkal (6 órás felezési idejű, γ sugárzó). Az izotópos nyomjelzés alapjait figyelembe véve a két izotóp megkötődésének nagysága és mechanizmusa azonosnak tekinthető. A kinetikai vizsgálathoz a pertechnetátionot izotópgenerátorból nyertem, ahogy a szakirodalomban is sokan.

A rövid felezési idejű izotópok használata szempontjából kedvező, ha az izotópnak létezik hosszabb felezési idejű anyaeleme, amely mellől a felhasználni kívánt leányelem rendszeres időközönként kinyerhető. Ezen az elven működnek az izotópgenerátorok, az ún. "fejős tehének". Ehhez sorozatos bomlások anya-leányelem párojaira van szükség. Ilyen például az általam is használt  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generátor, mely az orvosi alkalmazásban a legelterjedtebb. A  $^{99}\text{Mo}$  megfelelő vegyületét alkalmas hordozóra (pl. alumínium-oxidra) viszik fel. A 66 órás felezési idő miatt a generátor a gyártás helyéről a felhasználás helyére szállítható, ott néhány hétig használható. Az orvosi alkalmazásokhoz kedvezően rövid felezési idejű  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -izotóp a hordozóról pl. fiziológiás sóoldattal eluálható (a generátor megfejhető), majd egyszerű kémiai átalakítások után sokrétűen felhasználható (Nagy, 2008).

### 3 Anyag és módszer

#### 3.1 Kísérleti körülmények

##### 3.1.1 Módosított bentonitok előállítása

Istenmezejéről származó Ca-bentonitból indultam ki, melynek összetétele: 73,29 % SiO<sub>2</sub>, 18,71 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,48 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,29 % CaO és 4,23 % MgO (Kuzmann, 2016a). Röntgendiffrakciós meghatározás eredménye alapján 71% montmorillonitot, 12% krisztobalit+opál CT-t, 8% illitet, 4% kvarcot, 3% kaolinitet, és 2% kalcitot tartalmaz. Kicsérélhető kationként kalciumionokat tartalmaz. Az ammónium acetátos módszerrel (Richards, 1957) meghatározott kationcserélő- kapacitása  $8,1 \times 10^{-4}$  mol/g (egyértékű ionra nézve),  $4,1 \times 10^{-4}$  mol/g (kétértékű ionra) és  $2,7 \times 10^{-4}$  mol/g (háromértékű ionra nézve).

A ritkaföldfém (RFF) bentonitokat ioncserélével, bentonit és ritkaföldfém-oldatok alkalmazásával állítottam elő. 20 g Ca-bentonitot szuszpendáltam RFFClO<sub>4</sub> oldatokban ( $\sim 1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>). Az oldatokat 5 órán át rázattam, majd 0,45 mikrométer pórusméretű Sartorius típusú cellulóz-nitrát membránszűrőn szűrtem, mostam. A szűrőlapon lévő bentonitot visszahelyeztem a főzőpohárba. Ezt a műveleti sort még kétszer ismételt meg. A harmadik csere után a bentonitot mostam és szobahőmérsékleten szárítottam, majd achát mozsárban púder finomságúra porítottam. A RFFClO<sub>4</sub>-et RFF-oxidok (Johnson, Matthey & Co., pro anal) feloldásával állítottam elő 37 m/m% HCl-ban (Scharlan) (Kuzmann, 2016a).

A Mn- és Cr- bentonitok is hasonló módon készültek, csak itt a perklorát-oldatokat MnCO<sub>3</sub> (Reanal) és króm por oldásával állítottam elő. 2,87536 g MnCO<sub>3</sub>-ot feloldottam  $\sim 167$  cm<sup>3</sup>  $0,3$  mol/dm<sup>-3</sup> perklorásv-oldatban. A Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oldatához pedig a Cr-por (Alfa Aesar, tisztaság 99%)  $2$  mol/dm<sup>-3</sup>

perklórsav-oldatban oldottam. Az Sn-bentonit esetében pedig 7 g Sn-forgácsot (Reanal) 10 cm<sup>3</sup> 37m/m%-os sósavban oldottam fel melegítés közben. Az oldódás 3 napig tartott. Az ioncserét ekvivalens mennyiségű fémionoldat és Ca-bentonit szuszpendálásával hajtottam végre. Mn-bentonit esetén az elegyet akárcsak a RFF bentonitok esetében 5 órán át rázattam. A savas pH miatt (Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> pH-ja: 0,966; SnCl<sub>2</sub> pH-ja: 1,256) a Cr- és Sn-bentonitok esetén 3x5 perces cseréket alkalmaztam, hogy a bentonit roncsolódását minimálisra csökkentsem.

A Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> koncentrációja komplexometriás titrálás (Sajó, 1962) alapján; míg a Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> és az SnCl<sub>2</sub> oldatok koncentrációja MP-AES (Agilent Technologies 4200) mérések alapján rendre 0,09442; 6,95x10<sup>-2</sup>; 1,1x10<sup>-1</sup> mol/dm<sup>-3</sup>.

Az Ag-bentonit előállításához 40 g Ca-bentonitot szuszpendáltam AgNO<sub>3</sub> (Reanal) oldatban (125 cm<sup>3</sup>, 1,08 mol/dm<sup>3</sup>). A szuszpenziót 5 órán át rázattam, majd 0,45 µm pórusméretű membránszűrőn szűrtem. A szűrlet pH-ja 6,5 volt. Ezután az ezüst-bentonitot mostam, szobahőmérsékleten exszikkátorban szilikagél felett szárítottam 6 héten át, és achát mozsárban porítottam. Az előkészítést és a tárolást is sötétben végeztem.

A vas(III)-bentonit előállítási módja különbözik a RFF- bentonitok előállításától a vas(III) -ionok hidrolízise miatt. A kationok hidrolízisének minimalizálása érdekében szerves oldószereket lehet alkalmazni. Például a vas(III)-monomorillonit előállítható acetonos FeCl<sub>3</sub> -oldatból (Tong-Shuang, 1998).

Vas(III) -bentonit előállításához 50 g FeCl<sub>3</sub>-t (Alpha Aesar) acetonban (Molar Chemicals) oldottam hűtőfürdő használata közben a jelentős szolvatációs hő miatt. Az egész FeCl<sub>3</sub> feloldása után sztöchiometrikus mennyiségű Ca-



bentonitot (kalcium- és vas(III) -ionok alapján) adtam hozzá, a terméket mágneses keverőbe helyeztem 1 órán át, a homogenizálás megkönnyítése miatt, majd szűrtem. Ezután a bentonitot acetonnal mostam és szobahőmérsékleten szárítottam és achát mozsárban púder finomságúra porítottam.

### 3.1.2 Anionok megkötődésének kinetikai vizsgálata módosított bentonitokon

A módosított bentonitok felületén végbemenő anion- szorpciót vizsgáltam. Az anionok szorpciós kísérleteit batch módszerrel végeztem. A kinetikai kísérletek szükségesek az egyensúlyi idők és a sebességi állandók meghatározásához, amiből meghatározható az aktiválási energia. A foszfát- és arzenitionok megkötődését RFF- és vas- bentonitokon, a klorid- és jodidionok szorpcióját Ag-bentoniton, míg a pertechnetátionokat Mn-, Cr- és Sn-bentonitokon vizsgáltam.

A szorpciós vizsgálatok előtt Kroeker-izotermát készítettem, hogy meghatározzam az optimális szilárd anyag/oldat arányt. Az anion-megoszlásának meghatározásához a szorpció során 10-90% körüli megkötődést kell elérni, ezért azonos oldat térfogat mellett vizsgáltam a szorbens tömeg növelésének hatását a megkötődés arányára. Innen következtettem a 100 mg tömegre és 20 cm<sup>3</sup> térfogatra a RFF-, Fe-, Mn-, Cr-, Sn- bentonitok esetén, míg az Ag-bentonitnál az optimális szilárd/oldat arány 10 mg, 20 cm<sup>3</sup> volt, így a szorpciós kísérleteket ezekkel az arányokkal végeztem.

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> -oldatot szilárd KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Reanal) vízben való feloldásával állítottam elő. Az arzenit -oldatot úgy állítottam elő, hogy As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ot vízben feloldottam

és 2 g NaOH-t adtam a rendszerhez. 100 mg RFF-, Fe- bentonitot mértem főzőpoharakba és hozzáadtam 20 cm<sup>3</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> -oldatot (5x10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>-3</sup>). Az összes mintát Bühler KS15A körkörös rázó gépbe helyeztem különböző hőmérsékleteken (1, 25, 40 °C) 2-300 percre. Megfelelő időközönként a szorpciós mintákat 0,45 µm pórusméretű cellulóz-nitrát fecskendőszűrőn szűrtem, majd az oldatban (c<sub>e</sub>) lévő koncentrációt mértem. A foszfátkoncentrációt UV- Vis spektrofotométerrel (3.2.2 fejezet), míg az arzénkoncentrációkat mikrohullámú plazma atomemissziós spektrometriával határoztuk meg (3.2.3 fejezet).

10 mg Ag-bentonit, illetve 100 mg Mn-, Cr-, és Sn- bentonit, illetve 19 cm<sup>3</sup> desztillált vizet adtam. Az összes mintát 25 °C-on 30 percig Bühler KS15A körkörös rázó gépben rázóttam, hogy elérjem a folyadék és a szilárd fázis közötti egyensúlyt. Tapasztalatok szerint fél óra elég a bentonit megduzzadásához és az egyensúly beállításához a szilárd-folyadék fázis között, a Ca-bentonit és az oldat hidrogénionjai közötti csere létrejöttéhez. Az értékelésnél használt matematikai egyenletek olyan feltételek mellett érvényesek, ahol a makroszkópos egyensúly már beállt és a hozzáadott izotóp ezt nem befolyásolja. Ezután az Ag-bentonit, illetve 1 cm<sup>3</sup> <sup>131</sup>I (Izotóp Intézet Kft.) a Mn-, Cr-, és Sn- bentonit, illetve elegyekhez pedig 1 cm<sup>3</sup> <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Drytec 2,5-100 GBq radioaktív izotópgenerátor) adtam. A <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> eluálásához 25 cm<sup>3</sup> fízológias NaCl-oldatot használtam. A <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub> koncentrációja 10<sup>-15</sup> mol/dm<sup>3</sup>, a <sup>131</sup>I koncentrációja pedig 2,75x10<sup>-10</sup> mol/dm<sup>3</sup>. A perteknetátion szorpciót Mn-bentoniton különböző pH-értékeken (3,5; 4,5; 5) vizsgáltam. Az összes mintát 5-120 percig rázóttam, majd 0,45 µm pórusméretű cellulóz-nitrát szűrőn átszűrtem és az oldat (c<sub>e</sub>) és a szilárd fázis

radioaktív intenzitását szcintillációs kristállyal felszerelt többcsatornás gamma spektrométerrel (NaI)Tl mértem (3.2.4 fejezet).

### 3.1.3 Anionok megkötődésének egyensúlyi vizsgálata módosított bentonitokon

Ennek a vizsgálatnak a célja a szorpciós izoterma felvétele egyensúlyban, amiből meg tudtam határozni az aktív helyek számát és a szorpciós komplex oldékonyságát. A RFF- és Fe- bentonitok (100 mg) állandó tömegét  $20 \text{ cm}^3$   $0,0005\text{-}0,005 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú foszfát- és arzenit-oldatokkal kevertem össze. A jodidion szorpcióját Ag-bentoniton NaI és KI hordozóoldatok mellett is elvégeztem, melyeket NaI (Reanal), KI (Sigma-Aldrich) vízben való feloldásával állítottam elő. Arra voltam kíváncsi, hogy tapasztalható-e különbség a jodidion szorpciójában attól függően, hogy a hordozó NaI- vagy KI- oldat. A kiindulási jodidkoncentráció a hordozómentestől  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  –ig változott. Mivel a fény az ezüstionokat redukálhatja, így a jodidionok Ag-bentoniton történő szorpcióját világos és sötétben tartott bentoniton is elvégeztem. A kloridion Ag-bentoniton történő szorpciója során a hordozó NaCl- oldat volt, melyet NaCl (VWR) vízben való feloldásával állítottam elő. A NaCl-oldatot  $^{36}\text{Cl}$  (Izinta,  $4,8 \text{ MBq/g Cl}$ ) izotóppal jeleztem meg. A kiindulási kloridkoncentrációk  $1,5 \times 10^{-3}$  -  $7,75 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  között változtak. Minden mintát Bühler KS15A rázó gépbe helyeztem a kívánt hőmérsékleten ( $25, 30, 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A kinetikai kísérletekben meghatározott egyensúlyi idők után a mintákat szűrtem, majd a szűrlet ( $c_e$ ) koncentrációját mértem. A szorbeált foszfát, arzenit mennyiségét a következőképpen számítottam ki: a kezdeti és a mért foszfát/arzenitkoncentráció különbségét (az adott idő után) osztottam a bentonit szorbens ( $a_e$ ) mennyiségével. A kloridion radioaktív intenzitását közvetlenül az oldatból ( $c_e$ ) határoztam meg béta-sugárzását kihasználva

folyadék szcintillációs spektrométerrel (Wallac 1409) (3.2.5 fejezet). Az anion-szorpció kinetikáját a Scientist (Micromath Scientific Software, Salt Lake City, UT) nevű szoftver segítségével értékeltem ki az 1. egyenlet alapján.

#### 3.1.4 Az arzenitionok szorpciója felszín alatti vízből

Kíváncsi voltam, hogyan csökkentik a RFF-bentonitok egy természetes víz arzéntartalmát, melyben az arzenition kivételével más ionok is vannak.

Artézi víz arzéntartalmának megkötésére La-, Ce-, Y-bentonitokat használtam. Az artézi víz mintákat Nagyszalontáról (Románia) gyűjtöttem. Az artézi víz alapvető tulajdonságait, valamint az oldott ionjainak koncentrációját a 4.3.2 fejezet tartalmazza. A kísérleteket hasonlóan végeztem el, mint a szorpciók kísérleteket, tehát 100 mg módosított bentonitot 20 cm<sup>3</sup> artézi vízbe tettem, majd a mintákat 1 órán át 25 °C-on rázattam. Ezután a kísérletet keverés nélkül is megismételtem, azaz a 100 mg bentonitból és 20 cm<sup>3</sup> artézi vízből álló mintákat szobahőmérsékleten 1 napig állni hagytam, és az arzénkoncentrációkat ( $c_e$ ) MP-AES-el mértük (3.2.3 fejezet).

#### 3.1.5 Foszfát- és arzenitionok deszorpciója háromértékű kationcserélt bentonitokon

Fontos az elhasznált szorbens regenerálása és újrahasznosítása, hogy a szorpciók folyamat hatékonyabb és gazdaságosabb legyen. A kísérletek során a foszfát és az arzenit(III)- ion deszorpcióját vizsgáltam RFF és Fe-bentonitokról. A foszfátion deszorpcióját La-, Ce- Y- és Fe- bentonitokon, az arzenit deszorpcióját csak La-bentoniton vizsgáltam. A szorpciók minták a 3.1.3 fejezetben leírtak alapján készültek. A megkötött foszfátionok deszorpcióját mind a négy módosított bentonit esetén egymásután kétszer

végeztem el. A szorpciót három koncentráción végeztem el:  $5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> és  $5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, majd vizsgáltam mindhárom esetben a deszorpciót is. A szorpciót követően a módosított-bentonitokhoz hozzáadtam 20 cm<sup>3</sup> desztillált vizet. Az elegyet 1 órára 25 °C-on körkörös rázatógépbe helyeztem. Az 1 óra elteltével a bentonitot vákuumszűrőn 0,45 mikrométer pórusméretű szűrőpapíron szűrtem. Majd ezt a folyamatot még egyszer megismételtem. A leszűrt szilárd bentonitot szobahőmérsékleten szárítottam, porítottam, majd röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával és röntgendiffrakcióval is vizsgáltam. A röntgenfluoreszcencia méréseket azért végeztem el, hogy lássam a desztillált vizes deszorpció módosítja-e a bentonitok La-, Ce-, Y- és Fe-tartalmát. A röntgendiffrakciós mérések azt a célt szolgálták, hogy követni tudjam a módosított montmorillonitok d(001) bázislapváltozását a szorpció és deszorpció során. Az oldat foszfáttartalmát spektrofotométerrel (3.2.2 fejezet) az arzéntartalmát MP-AES készülékkel (3.2.3 fejezet) mértük.

## 3.2 Analitikai módszerek

### 3.2.1 Módosító fémionok koncentrációjának meghatározása röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával (XRF)

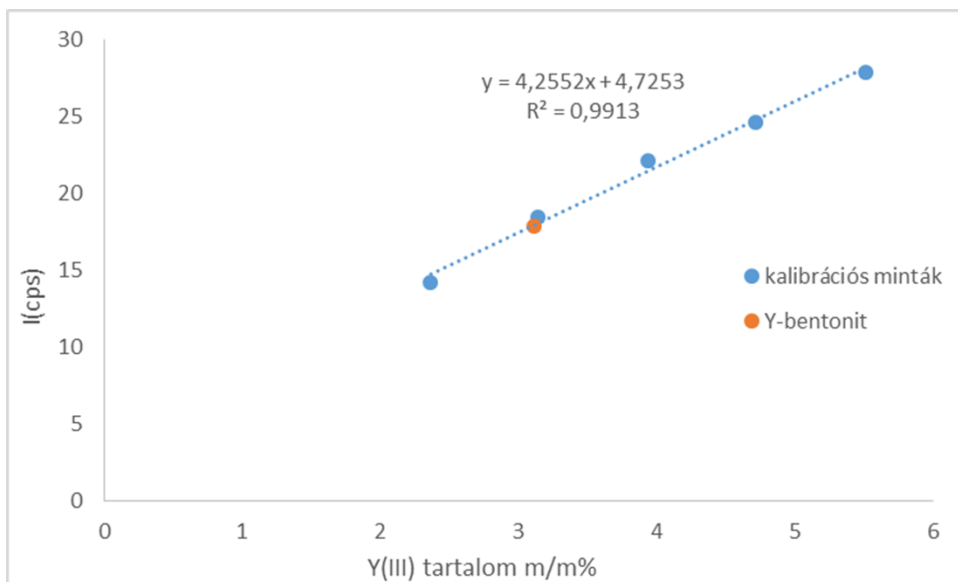
A 3.1.1 fejezetben leírtak szerint elkészített módosított bentonitok módosító fémion koncentrációját röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával (XRF) határoztam meg. A műszer paraméterei a következők: Si(Li) detektor (Atomki, Debrecen, Magyarország), Canberra DSA 1000 digitális spektrum analizátor (Canberra Industries, USA), Canberra Genie 2000 3.0 spektroszkópia software (Canberra Industries, USA). A  $K\alpha$ -vonalak intenzitás mérésével meghatároztam a módosító fémion koncentrációját. A RFF-, Sn- és Ag-

tartalom meghatározásához gerjesztő forrásként 185 MBq  $^{241}\text{Am}$  zárt gyűrűforrást használtam. A Fe-, Mn-, Cr-tartalom méréshez pedig röntgensövet (típus: S6000, Oxford Instruments) használtam, melynek target anyaga a wolfram, 1,0 mA a maximális anód áramerősségen, 60 kV maximális anód feszültségen működik.

Minden mérés időtartama 1800 sec volt, az intenzitást (cps) úgy határoztam meg, hogy a mért csúcsok területét elosztottam az idővel.

Ehhez a méréshez a minták úgy készültek, hogy a leszűrt módosított bentonitokat súlyállandóságig szobahőmérsékleten szárítottam. A röntgenfluoreszcenciás méréshez homogén anyagra van szükség, amit a bentonit elporításával lehet előállítani. Ezért a mintákat 30 percig achát mozsárban porítottam. A porítást követően analitikai mérlegen bemértem a kívánt tömeget (150- 200 mg), majd kézi pasztillázóval 100 bár nyomással pasztillát készítettem. Így megfelelő mechanikai szilárdságú pasztillát kaptam.

A bentonit módosító fémion koncentrációjának meghatározásához kalibráló pasztillasor készítésére volt szükség. A kalibrációs minták elkészítését minden esetben a következőképpen végeztem: sztöchiometrikus mennyiségű Ca-bentonithoz mindig az adott iont tartalmazó vegyszert kevertem (RFF-oxid (Johnson, Matthey & Co., pro anal), vas(III)-oxid (VWR), mangán-dioxid (Acidum), kálium-króm(III)-szulfát (Alfa aesar), ón-klorid (Molar), ezüst-nitrát(Reanal)). Ezekből is pasztillákat készítettem, s felvettem a kalibrációkat.



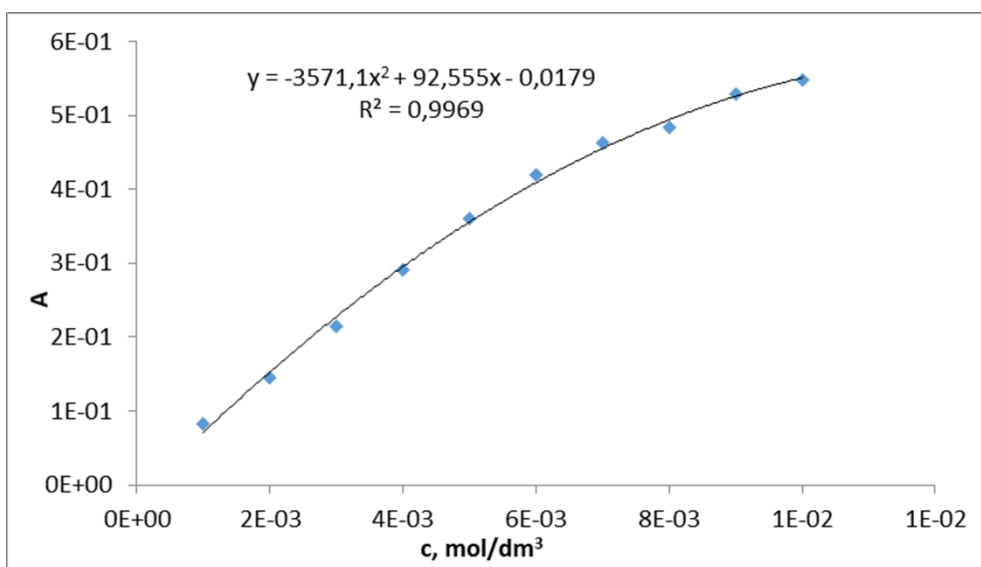
3. ábra: Kalibráló egyenes az Y-tartalom meghatározásához

A 3. ábrán az itrium  $K_{\alpha}$ -vonalának intenzitását ábrázoltam a kalibráló minták itriumtartalmának függvényében, és az így kapott kalibrációs görbe segítségével meghatároztam az ioncserével előállított Y-bentonit itriumtartalmát. A 3. ábrán a narancssárga színnel jelzett pont az Y-bentonit itriumtartalmát jelöli. Az XRF mérés hibája 2%. A többi előállított módosított bentonit esetében is hasonló módon határoztam meg a bentonit adott fémtartalmát és hasonló ábrát kaptam. Az összes előállított bentonit módosító fémionkoncentrációjának eredményeit a 4.1 fejezet tartalmazza.

### 3.2.2 Foszfáttartalom meghatározása spektrofotometriával

Munkám során UV-Vis spektrofotométerrel határoztam meg a szorbeált és a deszorbeált foszfátionok mennyiségét. A 3.1.2 fejezetben leírt módon szűrt oldatból  $0,5 \text{ cm}^3$  mintát és  $2,5 \text{ cm}^3$  foszfát reagenst (összetétel:  $610 \text{ cm}^3$  desztillált víz +  $144 \text{ cm}^3$  98 m/m% kénsav (Merck) + 10 g amidoszulfonsav

(sigma-Aldrich) + 12,5 g ammónium-molibdát (VWR) + 0,235 g antimon(III)-klorid (VWR) + 0,6 g borkősav (Reanal)) mértem be, melyet 5 cm<sup>3</sup> -re egészítettem ki desztillált vízzel. A kész mintákat 20 percre állni hagytam. 20 perc állás után a minták abszorbanciáját Agilent márkájú Cary 100 UV-VIS spektrofotométerrel mértem 660 nm-en kvarc küvettában molibdén-kék spektrofotometriás módszerrel (Murphy, 1986). A reakcióban a kálium-antimonil-tartarát a katalizátor, az aszkorbinsav pedig a redukálószer. A 10%-os aszkorbinsavat minden mérés alkalmával frissen készítettem, mert könnyen oxidálódik.



4. ábra: Kalibráló görbe a foszfátion koncentrációjának spektrofotometriás meghatározásához  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációtartományban

A kalibrációs görbe készítésekor másodfokú polinom görbét illesztettem az ábrázolt pontokra. A pontos eredmény érdekében minden méréshez új kalibráló görbét készítettem. Egy ilyen kalibráló görbét láthatunk a 4. ábrán,



ahol a mért abszorbancia értékeket ábrázoltam a koncentráció függvényében. Ezt használtam fel az oldatban található foszfátionok koncentrációjának meghatározásához. A szorpciós és deszorpciós minták abszorbanciájának ismeretében meg tudtam határozni, hogy mennyi foszfátion kötődött meg a RFF- és Fe-bentonitok rétegeközi terében, illetve azt is, hogy két deszorpció hatására mennyi foszfátiont lehetett deszorbeálni. A mérések hibája  $\pm 5\%$ .

### 3.2.3 Fém tartalom meghatározása mikrohullámú plazma atomemissziós spektrometriával (MP-AES)

A szűrletek arzéntartalmát, illetve a módosításhoz használt törzsoldatok ón- és króm tartalmát Agilent Technologies MP-AES 4200 típusú készüléken a Debreceni Egyetem Szeretlen és Analitikai Kémiai Tanszékén mérték. A mintabevitel automata mintaadagoló robot (SPS3 Agilent Technologies) alkalmazásával történt. A porlasztáshoz Meinhard® típusú, a kilépő nyílás felé szűkülő belső átmérővel rendelkező porlasztótestet, az aeroszol cseppek méret szerinti szétválogatásához pedig koncentrikus ködkamrát használtak. Három párhuzamos mérést végeztek, vakmintákat (háttér minta) is mértek a vegyszerek tisztaságának ellenőrzése céljából. A három hullámhosszon mért koncentrációk átlagából kaptuk a koncentrációkat.

### 3.2.4 $^{131}\text{I}$ és a $^{99\text{m}}\text{Tc}$ relatív megkötődésének meghatározása gamma-spektrometria segítségével

NaI(Tl) szcintillációs kristállyal felszerelt sokcsatornás gamma spektrométerrel határoztam meg a 3.1.2 fejezetben ismertetett oldat és szilárd fázis  $^{131}\text{I}$  és a  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  relatív megkötődését. 1 perces mérési idővel öt párhuzamos mérést végeztem. Mivel az oldat és a szilárd fázis arányából határoztam meg a

relatív megkötődést, a két fázist felváltva mértem. A relatív megkötődés meghatározásához szükséges a geometriai faktor ismerete, hiszen a mért intenzitást befolyásolja a radioaktív anyag geometriai eloszlása. A kísérletek végén a szűrést követően 20 cm<sup>3</sup>-es oldatokat és a szűrőpapíron lévő szilárd fázist mértem, így az eltérő geometria miatt összehasonlító méréseket kellett végezni. Ennek kiküszöbölésére a 20 cm<sup>3</sup> oldatba és szűrőpapírra is ugyanannyi aktivitást csepegtetve megmértem azokat. A kapott értékek jól mutatták a geometriai különbséget. Meghatároztam a szilárd és az oldat fázis intenzitásának hányadosát és ezzel korrigáltam a kapott eredményeket. A geometriai faktor értéke 1,25 ±0,029. Az alábbi egyenletekkel számoltam ki <sup>131</sup>I és a <sup>99m</sup>Tc szorbeált mennyiségét:

$$x = \frac{I_{\text{szilárd}}}{(I_{\text{oldat}} * faktor) + I_{\text{szilárd}}} \quad (4.)$$

$$y = \frac{faktor * I_{\text{oldat}}}{I_{\text{szilárd}} + (I_{\text{oldat}} * faktor)} \quad (5.)$$

### 3.2.5 <sup>36</sup>Cl mérése folyadékszintillációs spektrometriával

A <sup>36</sup>Cl aktivitását Wallac 1409 Liquid Scintillation Counter folyadékszintillációs készülékkel határoztam meg. A 3.1.3. fejezetben ismertetett szorpció után a leszűrt folyadéfázis 1 cm<sup>3</sup>-hez 4 cm<sup>3</sup> szcintillációs koktélt adtam, és ezt mértem a készülékkel. A szcintillációs koktél összetétele a következő: 4 g 2,5-difenil-oxazol (PPO) (Alfa Aesar), 257 cm<sup>3</sup> Triton X-100 (Molar), 37 cm<sup>3</sup> etilén-glikol (VWR), 106 cm<sup>3</sup> etanol (VWR), xilollal (VWR) 1000 ml-re hígítva.

### 3.2.6 A kísérletek során használt oldatok pH mérése és $^{99m}\text{Tc}$ szorpciója során az oldatok redoxpotenciálmérése

Az oldatok pH-ját CS1030 kombinált elektródos Clean PH 200 típusú pH mérővel mértem. A redoxpotenciált platinaelektróddal és  $1 \text{ mol/dm}^{-3}$  KCl oldatot tartalmazó kalomel-referenciaelektróddal határoztam meg. A mért redoxpotenciálokat standard hidrogén elektróddal (SHE) mért potenciálra számítottam át. A redoxpotenciál mérése alapján meghatároztam az oldatban lévő  $^{99m}\text{Tc}$  oxidációs állapotát a potenciál-pH-diagram alapján.

### 3.2.7 $d(001)$ bázislaptávolság meghatározása röntgendiffrakcióval (XRD)

Az XRD mérésekhez foszfát- és arzenitionok esetében a szorpciós és deszorpciós mintákat a 3.1.2 és a 3.1.5 fejezetekben leírt módon készítettem elő, míg a jodidion szorpcióját inaktív KI és NaI oldatokkal végeztem, melyek koncentrációja  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  volt. A KI-oldatból származó jodidionok szorbeált mennyisége kb.  $2,3 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  és NaI oldatból kb.  $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ . A szorpció és a deszorpció után minden minta esetében a szűrés után a szilárd fázist szobahőmérsékleten megszártítottam és porítottam, majd a szilárd fázist Philips PW1710 típusú diffraktométerrel végezték, a Cu  $K\alpha$  vonalán, 30 mA és 40 kV-on működő grafit monokromátorral a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben. A készülékbeolvasási sebessége  $2^\circ 2\theta$  1/min. Az ásványos összetételt az egyes ásványokra jellemző reflexiók relatív intenzitása és a kísérleti korund-faktorok alapján számították (Klug, 1954). A félmennyiségi összetételt az XDB Power Diffraction Phase Analytical System 2.7 szoftverrel értékelték ki.

Meghatározták a kiindulási Ca-montmorillonit, a módosított montmorillonitok illetve a szorpció és deszorpció után kapott  $d(001)$  bázislaptávolságokat.

## 4 Eredmények

### 4.1 A módosított bentonitokon megkötött RFF-, Fe-, Ag-, Mn-, Cr-, Sn-ionok mennyiségének meghatározása röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával

A 3.1.1 fejezetben leírtak szerint elkészített módosított bentonitok módosító fémion koncentrációját röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával (XRF) határoztam meg. A röntgenfluoreszcencia analízissel mért RFF, Fe, Ag, Mn, Cr, Sn koncentrációkat a 1. táblázat foglalja össze. Láthatjuk továbbá a módosító iontartalmat a kationcsere kapacitáshoz (CEC) viszonyítva.

1. táblázat: A módosított bentonitok La-, Ce-, Y-, Ag-, Mn-, Cr-, Sn-koncentrációi röntgenfluoreszcencia analízissel mérve (CEC%- a módosító iontartalom a kationcsere kapacitáshoz (CEC) viszonyítva)

Bentonit	La-bentonit	Ce-bentonit	Y-bentonit	Fe-bentonit	Ag-bentonit	Mn-bentonit	Cr-bentonit	Sn-bentonit
c,mol/g	$3 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$4,85 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$
CEC%	130	108	130	179	75	86	69	142

A Mn-, Cr- és Ag-bentonitok esetében a bentonit kationcserélő képességének 70-90% -át sikerült kicserélni ezekre az ionokra. Érdekes módon a bentonitok RFF(III)-, Sn(II)-, Fe(III)- tartalma nagyobb volt, mint az ammónium-acetát módszerrel meghatározott CEC-értékek, mely egyértékű ionok esetében  $8,1 \times 10^{-4}$  mol/g, kétértékű  $4,1 \times 10^{-4}$  mol/g és háromértékű ionokra vonatkoztatva  $2,7 \times 10^{-4}$  mol/g. Ezt korábban mind a La-, Ce-, Fe(III) - bentonitok esetében Kovács és mtsai (2017) és Kuzmann és mtsai (2016a; 2016b) megfigyelték, az Y-és Sn-bentonitok esetében azonban ez a jelenség először itt volt megfigyelhető. Korábbi kutatás kimutatta (Kovács, 2017), hogy

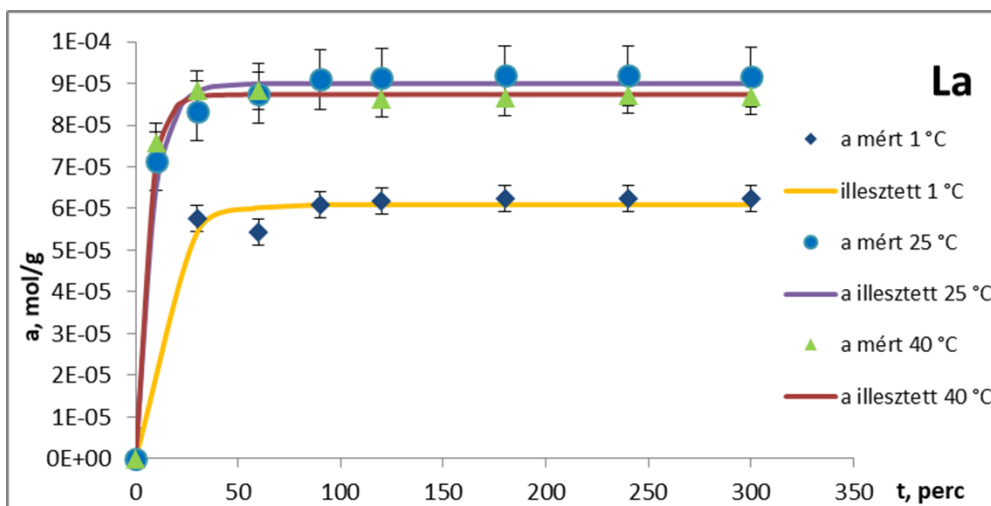
a RFF-bentonitok esetében az oktaéderes térből a vas kidiffundál a rétegek között, ezzel növelve az agyagásvány negatív rétegtöltését, így a kationcserekapacitását is. A Fe-, és Sn-bentonitok esetében pedig a külső felületen kicsapódott vas-oxid-hidroxidok és Sn -speciesszek magyarázzák a bentonit kationcsere-kapacitását meghaladó cserét.

## 4.2 Anionok megkötődésének kinetikai vizsgálata módosított bentonitokon

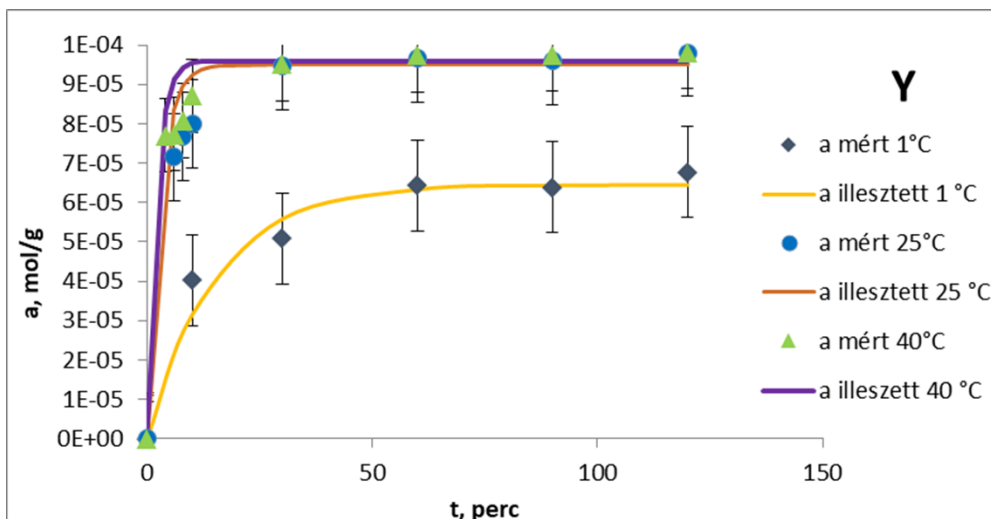
### 4.2.1 Foszfát- és arzenit(III) -ionok kinetikai vizsgálatai módosított bentonitokon

A 5-8. ábrákon a foszfátion szorpciójának kinetikáját mutatom be a RFF- és Fe- bentonitokon. A foszfátion szorpciója kb. 1h-nál éri el az egyensúlyt.

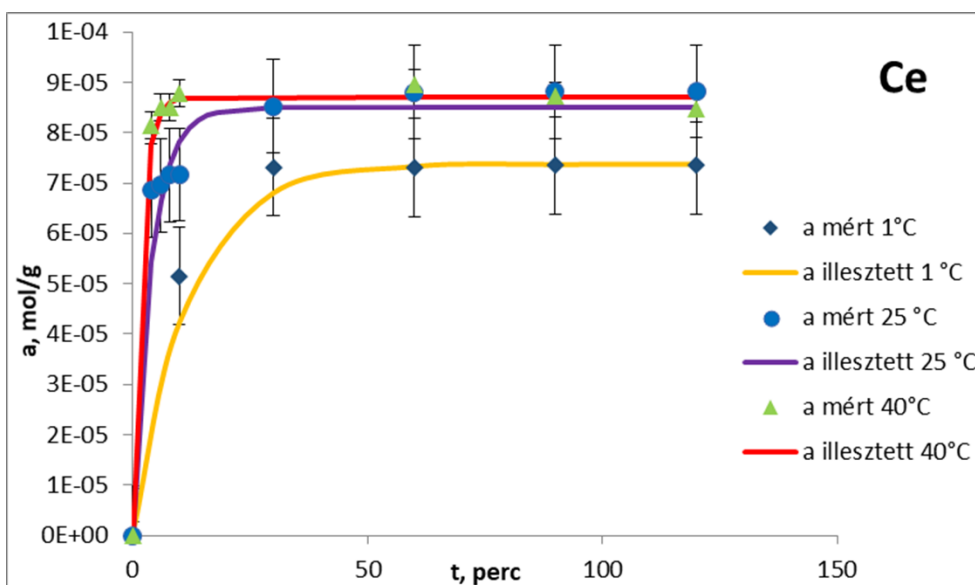
A színes alakzatok a kísérleti pontok, a hozzájuk tartozó görbéket pedig a Scientist (Micromath Scientific Software, Salt Lake City, UT) nevű szoftver segítségével illesztettem az 1. egyenlet alapján.



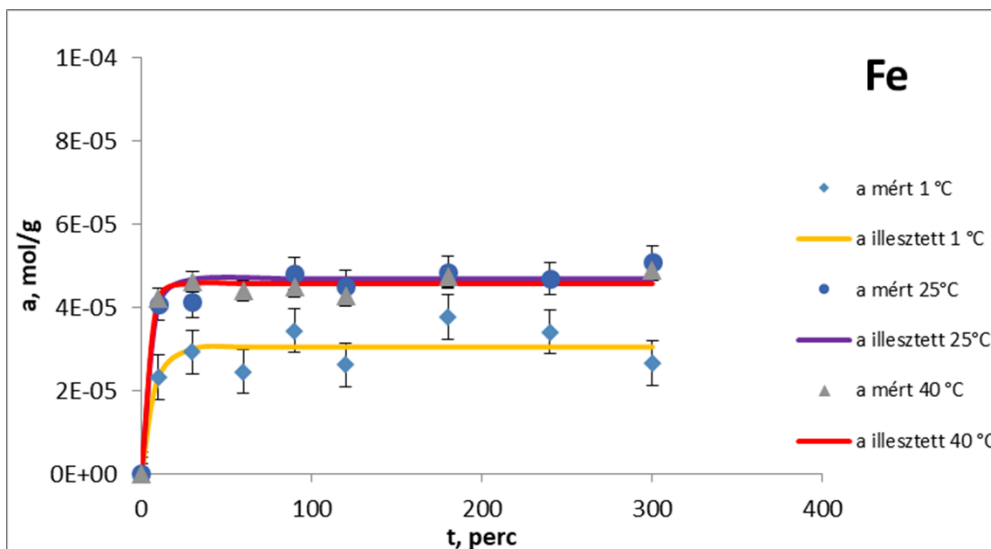
5. ábra: Foszfátion szorpciójának kinetikája 1, 25, és 40 °C-on lantánnal-módosított bentoniton, 100 mg bentonit, 20 cm<sup>3</sup>, 5x10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 4,4- 5,2



6. ábra: Foszfátion-szorpció kinetika 1 °C-on, 25 °C-on és 40 °C-on ittriummal-módosított bentoniton, 100 mg bentonit, 20 cm<sup>3</sup>, 5x10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 4,4- 5,2

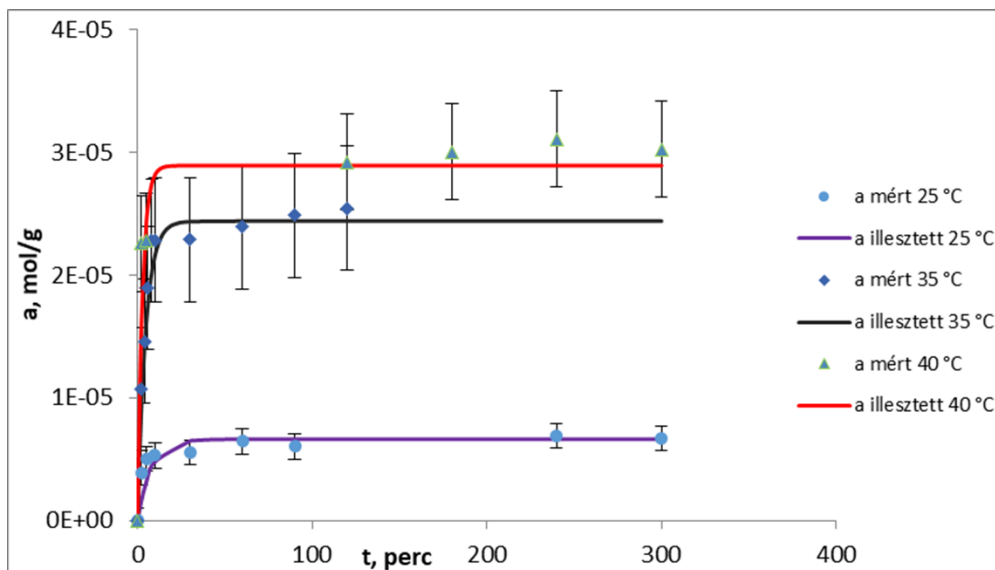


7. ábra: Foszfátion szorpció kinetika 1 °C-on, 25 °C-on és 40 °C-on cériummal-módosított bentoniton, 100 mg bentonit, 20 cm<sup>3</sup>, 5x10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 4,4- 5,2



8. ábra: Foszfátion-szorpciós kinetika 1, 25 és 40 °C-on vassal-módosított bentoniton, 100 mg bentonit, 20 cm<sup>3</sup>, 5x10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 4,4- 5,2

A 9. ábrán az arzenition szorpció kinetikáját mutatom be. Láthatjuk, hogy az arzenition szorpciója hasonlóan megy végbe, mint a foszfátion szorpciója, így azt csak a lantán-bentonit esetében mutatom be. A többi módosított bentonit esetében is hasonló görbéket kaptam. Az arzenition szorpciója kb. 1h-nál éri el az egyensúlyt, hasonlóan a foszfátionhoz.



9. ábra: Arzenit(III)-ion szorpciós kinetika 25 °C-on, 35 °C-on és 40 °C-on lantanionnal módosított bentoniton, 100 mg bentonit,  $20 \text{ cm}^3 \cdot 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{AsO}_3$ , pH 7,0-8,43

A foszfát- és az arzenit(III)ion szorpció látszólagos aktiválási energiájának ( $E_a$ ) meghatározására az Arrhenius- egyenletet (6) használtam fel:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

ahol  $E_a$  az aktiválási energia (kJ/mol),  $T$  a hőmérséklet (K),  $R$  egyetemes gázállandó (8,314 J/K.mol), és  $k_0$  az Arrhenius-állandó. Ebben az esetben az aktiválási energia azt jelenti, hogy mennyi energia szükséges egy adszorpciós hely létrehozásához

A számított  $E_a$  értékeket az 2. és 3. táblázatokban található, melyek azt mutatják, hogy ezek az értékek nagyobbak voltak, mint más adszorbensek esetében kapott értékek. Például a foszfátion adszorpciójának aktiválási energiája dolomiton 5,44 kJ/mol (Karaca, 2006). A RFF-bentonitok esetében



az aktiválási energia hasonló volt (22-37 kJ/mol), a vas(III)-bentonit esetében viszont kisebb értéket kaptam, mindössze 10 kJ/mol-t (2. táblázat). Hagseresht és mtsai (2009) hasonló  $E_a$  eredményeket kaptak La-bentonitra vonatkozóan, 27 kJ/mol-t. Az arzenition szorpciója esetén számított  $E_a$ -érték 53 kJ/mol volt, amely nagyobb, mint a foszfátion szorpciójának  $E_a$  értéke. Az arzenition mérete nagyobb, mint a foszfátion, így az lassabban mozog.

Határfelületi folyamatoknál a sebesség-meghatározó lépés a diffúzió vagy a határfelületi reakció, esetleg a felületi diffúzió, vagy a termékek távozása a felületről. A látszólagos aktiválási energia értéke utalhat arra, hogy ezen lépések közül melyik lesz a sebességmeghatározó (Erdey-Grúz,1972). Feltételezhető, hogy a foszfát- és arzenition szorpciója esetében a sebességmeghatározó lépés a diffúzió. Ez megfelel a korábbi adatoknak, pl. Chen és mtsai (2012) is megállapították, hogy a foszfátion megkötése a lantánnal kezelt kerámián diffúziós eljárást követ, a látszólagos diffúziós együttható értéke  $9,26 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

2. táblázat: Foszfátion szorpció kinetikai paraméterek különböző hőmérsékleteken és aktiválási energia értékek La-, Ce-, Y-, Fe- módosított bentonitokon ( $A_e$  és  $k$  értékeket a (3) egyenlet alapján számítottam ki)

La-bentonit			Ce-bentonit			Y-bentonit			Fe-bentonit		
<b>E<sub>a</sub></b>	22	kJ/mol	<b>E<sub>a</sub></b>	27	kJ/mol	<b>E<sub>a</sub></b>	37	kJ/mol	<b>E<sub>a</sub></b>	10	kJ/mol
<b>I °C</b>			<b>I °C</b>			<b>I °C</b>			<b>I °C</b>		
<b>A<sub>e</sub></b>	$7,1 \times 10^{-5}$	mol/g	<b>A<sub>e</sub></b>	$7,4 \times 10^{-5}$	mol/g	<b>A<sub>e</sub></b>	$6,4 \times 10^{-5}$	mol/g	<b>A<sub>e</sub></b>	$3,11 \times 10^{-5}$	mol/g
<b>k</b>	0,05	1/perc	<b>k</b>	0,10	1/perc	<b>k</b>	0,08	1/perc	<b>k</b>	0,14	1/perc
<b>pH</b>	4,5-4,6		<b>pH</b>	6,3-6,8		<b>pH</b>	4,2-4,9		<b>pH</b>	3,2	

<i>I</i> °C	<i>I</i> °C		
A <sub>e</sub> 7,71x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,052 1/perc	A <sub>e</sub> 7,4x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,34 1/perc		
<b>25°C</b>	<b>25°C</b>	<b>25°C</b>	<b>25°C</b>
A <sub>e</sub> 8,9x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,15 1/perc pH 4,4-4,7	A <sub>e</sub> 8,5x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,31 1/perc pH 6,1- 8	A <sub>e</sub> 9x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,4 1/perc pH 4,3-5	A <sub>e</sub> 4,6x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,1978 1/perc pH 3,2-3,3
	<b>25°C</b>		<b>25°C</b>
	A <sub>e</sub> 8,3x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,49 1/perc		A <sub>e</sub> 4,6x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,17972 1/perc
<b>40°C</b>	<b>40 °C</b>	<b>40 °C</b>	<b>40 °C</b>
A <sub>e</sub> 8,7x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,20 1/perc pH 4,8-5,2	A <sub>e</sub> 8,7x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,67 1/perc pH 6,2-7	A <sub>e</sub> 9,6x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,61 1/perc pH 4,1-4,9	A <sub>e</sub> 4,6x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,25 1/perc pH 3,3-3,5
	<b>40 °C</b>		
	A <sub>e</sub> 8,86x10 <sup>-5</sup> mol/g k 0,68 1/perc		

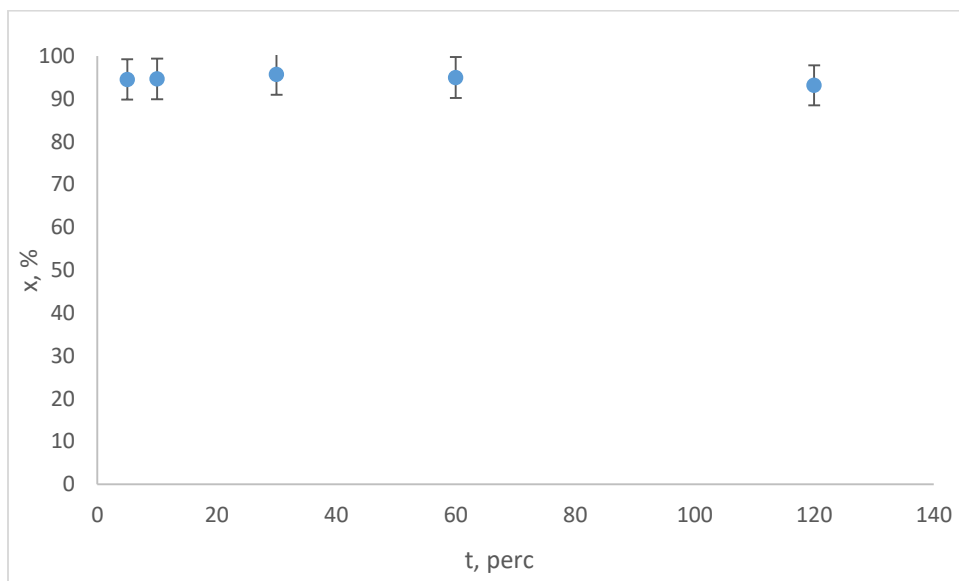
3. táblázat: A lantánnal módosított bentonit ( $A_e$  és  $k$  értékeket a 3 egyenlet alapján számítottam ki) kinetikus paraméterei különböző hőmérsékleteken arzenit szorpció során

La-bentonit		
<b><i>Ea</i></b> <i>53 kJ/mol</i>		
<b>25°C</b>		
$A_e$	$6,62 \times 10^{-6}$	mol/g
$k$	0,15	1/perc
pH	7,0-8,03	
<b>35°C</b>		
$A_e$	$2,44 \times 10^{-5}$	mol/g
$k$	0,26	1/perc
pH	7,24-8,0	
<b>40°C</b>		
$A_e$	$2,92 \times 10^{-5}$	mol/g
$k$	0,44	1/perc
pH	7,7-8,43	

#### 4.2.2 A jodidion szorpciójának kinetikai vizsgálata $Ag^+$ -ionnal módosított bentoniton

A 10. ábra a jodidion  $Ag$ -ionnal módosított bentoniton történő szorpcióját mutatja az idő függvényében. A jodidionok olyan gyorsan kötődnek meg az ezüst-bentoniton, hogy batch technikával a sebességi állandó nem határozható

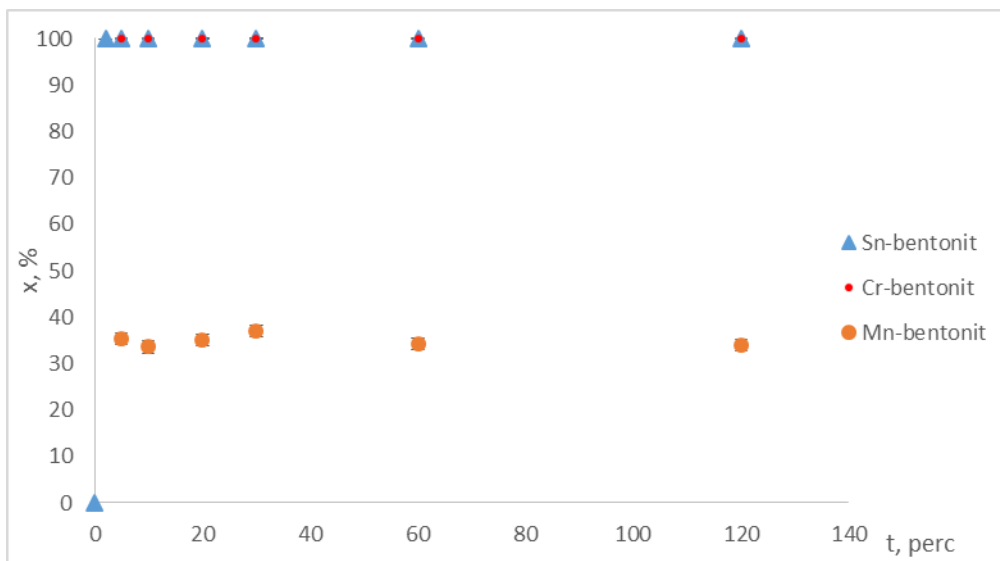
meg. Ez a gyors reakció a bentonit-ezüstion-jodidion komplex kicsapódására utal.



10. ábra:  $^{131}\text{I}^-$  ionok szorpciójának kinetikája ezüst-bentoniton, 100 mg Ag-bentonit,  $20\text{ cm}^3$  oldat,  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=6$

#### 4.2.3 $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ -ionok szorpciójának kinetikai vizsgálata Mn-, Cr-, Sn-bentonitokon

A 11. ábrán látható a  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ -ionok szorpciója Mn-, Cr-, Sn-bentonitokon. Elmondható, hogy a pertechnátionok kinetikája nagyon gyors, kb. 5 perc után beáll az egyensúly. A kísérleteket  $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on végeztem, a 99% feletti megkötés miatt az alkalmazott kísérleti körülmények (batch technika) között a kinetika hőmérsékletfüggésének vizsgálata nem megoldható.



11. ábra: A  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  ionok relatív szorpciója Mn-, Cr-, Sn-bentonitokon (A Mn-bentonit esetében feltüntetett értékek pH=5-re vonatkoznak), 100 mg módosított-bentonit, 20 cm<sup>3</sup> oldat, T= 25 °C

#### 4.3 Anionok szorpciójának egyensúlyi vizsgálata módosított bentonitokon

Amint azt a 2.2. fejezetben említettem, az anionok eltávolítási módszerei közé tartozik az oxidáció, redukció, ioncsere, adszorpció és felületi kicsapódás. A foszfát- és arzenition RFF- és vas(III)-bentonitokon történő szorpciójának tanulmányozása során az oxidáció, redukció és az ioncsere kizárható. Az adszorpció és felületi kicsapódás tételezhető fel. A szorpciós egyensúly elérésekor a foszfát- és arzenition megoszlási hányadosát az egyensúlyi koncentráció függvényében ábrázolva egyenest kapunk (12., 13. ábra, 3. egyenlet), míg a kloridion szorbeált mennyisége az egyensúlyi koncentrációval telített értéket mutatott (15.ábra, 2. egyenlet) . Mivel az 2. és 3. egyenletek a Langmuir-izoterma két különböző matematikai formáját jelentik, ezért a módosított-bentonitokon végzett anion szorpció formálisan leírható 2.3.

fejezetben jellemzett Langmuir- izoterma egyenlettel. Az izoterma négy alapfeltétele teljesül a következők szerint:

1. Az adszorpció a felület szabad helyein történhet; a foszfát- és arzenit(III) - ionok szorpciójára a RFF- kationok által kialakult szabad helyeken kerül sor, míg a halogenidionok szorpciója az ezüstionok által kialakított szabad helyeken történik.

2. Az adszorpció monomolekuláris; a foszfátion/arzenition kicsapódik vagy adszorbeálódik a rétegek közötti térben RFF-ionokon, a halogenidionok pedig a rétegek közötti térben lévő ezüstionokon csapódnak ki vagy adszorbeálódnak.

3. Az adszorpció helyek energetikailag homogének és nincs kölcsönhatás az adszorbeált specieszek között. Ez azt jelenti, hogy az adszorpció energia független a borítottságtól. A foszfátion/arzenition és a RFF ionok; és a halogenidionok és az ezüstionok ekvivalenciájának eredményeként a RFF-foszfát/arzenit; ezüst-halogenid szorpció specieszei semlegesek, így köztük elektrosztatikus kölcsönhatás nincs.

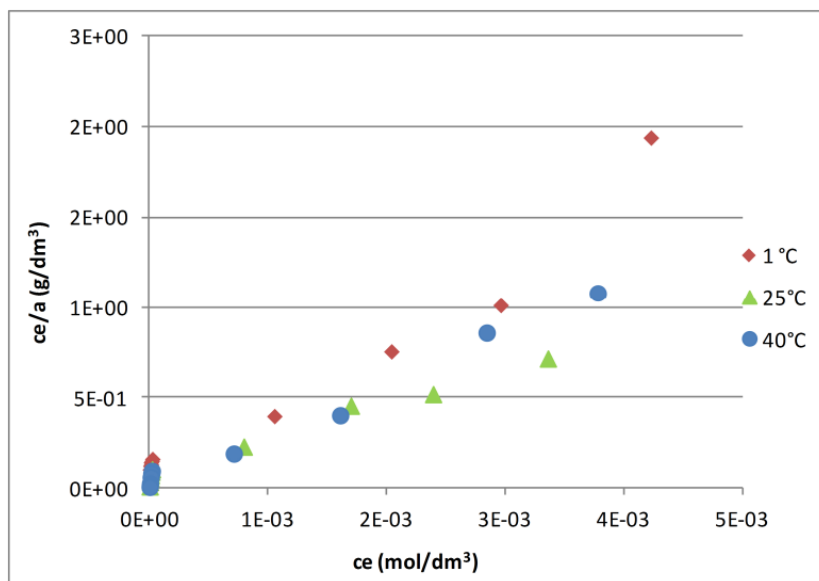
4. A fázisok adszorpció egyensúlya létezik: a kinetikai görbékről (5-9. ábra) látható, hogy a szorpció minden esetben elérte az egyensúlyt.

A technécium vizsgálata során nem került sor az izoterma felvételére, mivel nincs stabil izotópjá, így a koncentrációt nem lehetett növelni.

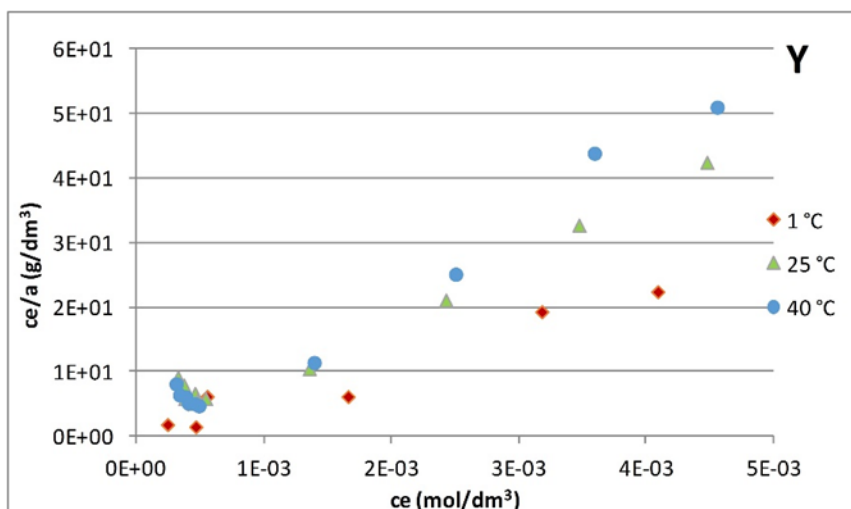
#### 4.3.1 Foszfát- és arzenit(III) -ionok szorpciójának izotermái La-, Ce-, Y-, Fe-módosított bentonitokon

A termodinamikai adatokat vagyis a szorpció helyek számát és az oldékonyságot a szorpció izotermák segítségével határozhatjuk meg. Ezek az izotermák az oldat egyensúlyi koncentrációja és a szilárd anyagon felhalmozódott mennyiség közötti kapcsolatot fejezik ki. A 12. és 13. ábrán a

foszfát- és arzenition szorpciós izotermája látható Y-bentoniton. La-, Ce- és Fe-bentonitok esetében hasonló ábrákat kaptam.



12. ábra: Foszfátion-szorpciós izoterma 1, 25 és 40 °C-on Y –ionnal módosított bentoniton, 100 mg bentonit, 20 cm<sup>3</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 4,2-5



13. ábra: Arzenition-szorpciós izoterma 1, 25 és 40 °C-on Y –ionnal módosított bentoniton, 100 mg bentonit, 20 cm<sup>3</sup> Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, pH 5,92-10,25

Az aktív helyek számát és a szorpciós vegyület oldékonyságát a  $c_e/a_e$  (g/dm<sup>3</sup>) -  $c_e$  (mol/dm<sup>3</sup>) görbék meredekségéből és tengelymetszetéből számítottam ki (4. táblázat). A szorpciós vegyület oldékonysága alatt a három komponensből álló szorpciós komplex együttes oldékonyságát értjük. Ezt az értéket a Langmuir-izotermából (3. egyenlet) kapjuk, azzal a módosítással, hogy míg az izoterma eredeti alakjában a szorpciós erősségre jellemző paraméter szerepel, addig az általunk kapott érték annak reciproka. Ezt tekintjük oldékonyságnak.

4. táblázat: Izoterma paraméterek a foszfát- és arzenition szorpció esetében RFF- és Fe-bentonitokon ( $z$ - aktív helyek száma (mol/g);  $K$ -szorpciós vegyület oldékonysága (mol/dm<sup>3</sup>))

Foszfátion szorpció paraméterei					Arzenition szorpció paraméterei			
La-bentonit			Ce-bentonit		La-bentonit		Ce-bentonit	
T °C	z, mol/g	K, mol/dm <sup>3</sup>	z, mol/g	K, mol/dm <sup>3</sup>	z, mol/g	K, mol/dm <sup>3</sup>	z, mol/g	K, mol/dm <sup>3</sup>
1	2,68x10 <sup>-4</sup>	1,73 x10 <sup>-5</sup>	4,35 x10 <sup>-4</sup>	4,65 x10 <sup>-5</sup>	1,15x10 <sup>-4</sup>	1,43x10 <sup>-3</sup>	2,60x10 <sup>-4</sup>	4,30x10 <sup>-3</sup>
25	2,02 x10 <sup>-4</sup>	1,55 x10 <sup>-6</sup>	1,99 x10 <sup>-4</sup>	2,25 x10 <sup>-6</sup>	1,10x10 <sup>-4</sup>	1,20x10 <sup>-3</sup>	1,75x10 <sup>-4</sup>	8,80x10 <sup>-4</sup>
40	2,42 x10 <sup>-4</sup>	4,94 x10 <sup>-6</sup>	1,99 x10 <sup>-4</sup>	1,67 x10 <sup>-6</sup>	1,30x10 <sup>-4</sup>	8,50x10 <sup>-4</sup>	1,60x10 <sup>-4</sup>	4,80x10 <sup>-4</sup>
Y-bentonit			Fe-bentonit		Y-bentonit			
T	z, mol/g	K, mol/dm <sup>3</sup>	z, mol/g	K, mol/dm <sup>3</sup>	z, mol/g	K, mol/dm <sup>3</sup>		
1	3,81 x10 <sup>-4</sup>	3,01 x10 <sup>-5</sup>	1,77 x10 <sup>-3</sup>	3,54 x10 <sup>-4</sup>	2,60x10 <sup>-4</sup>	3,70x10 <sup>-3</sup>		
25	2,12 x10 <sup>-4</sup>	2,97 x10 <sup>-6</sup>	1,68 x10 <sup>-3</sup>	3,40 x10 <sup>-4</sup>	1,15x10 <sup>-4</sup>	3,60x10 <sup>-4</sup>		
40	2,03 x10 <sup>-4</sup>	1,62 x10 <sup>-6</sup>	4,41 x10 <sup>-4</sup>	6,75 x10 <sup>-5</sup>	1,00x10 <sup>-4</sup>	1,60x10 <sup>-4</sup>		

Azonos kísérleti körülmények között a La-, Ce- és Y-bentonitok hasonló mennyiségű foszfát- és arzenit(III)-iont kötnek meg. A vas(III)- bentonit,



annak ellenére, hogy nagy mennyiségű aktív helyet tartalmaz, csak fele annyi foszfátion tudott megkötni, mint a La-, Ce- és Y-bentonit. Feloldható az ellentmondás, ha figyelembe vesszük, hogy a vas(III)-ion-foszfátion-bentonit szorpciós komplex nagy oldékonysága bizonyos mértékben gátolja a foszfátion szorpcióját. Mindkét anion esetében az aktív helyek száma La-, Ce- és Y-bentoniton közel azonos (4. táblázat). A Fe-bentonit nem kötött meg mérhető mennyiségű arzenitont, 25°C-on Fe-bentoniton az arzenit(III)ion szorbeált mennyisége kb. 5%, és mivel a batch technika 10 és 90 % között ad kellően pontos eredményt, így a Fe(III)-bentonit esetében kapott értékeket nem tárgyalom. Megállapítható, hogy a RFF-foszfát-bentonit komplex oldékonysága két nagyságrenddel kisebb, mint az RFF-arzenit-bentonit szorpciós komplexé.

Ritkaföldfém-bentonitok esetén a szorpciós komplexek (ritkaföldfémion-foszfátion-bentonit; ritkaföldfémion-arzenit-bentonit) oldékonysága (4. táblázat) a hőmérséklet emelkedésével csökken, tehát exoterm felületi kicsapódásról beszélünk. Az aktív helyek száma 1 °C-on a legnagyobb. Érdekes megjegyezni, hogy néhány foszfát csapadék oldékonysága a hőmérséklet függvényében ugyanígy változik, a ritkaföldfémek foszfátok jobban oldódnak magasabb hőmérsékleteken (Firsching, 1991).

A Fe(III)-bentonit esetében az oldékonyság hőmérséklet függése alapján endoterm felületi kicsapódásról beszélünk. Korábbi tanulmányok (Komlósi, 2007) kimutatták, hogy a bentoniton szorbeált vas(III)-ionok vas-oxid-hidroxid-vegyületeket képeznek a rétegek közötti térben. Tehát a foszfátion megkötődésének mechanizmusa különbözik a RFF-bentonitoktól. Továbbá a szorbeált vas mennyisége meghaladja a kationcserélő kapacitást, amiből arra lehet következtetni, hogy a vas-oxid-hidroxidok a külső felületeken is jelen

lehetnek. A vas(III)-oxid-hidroxid-vegyületek könnyebben megköthetik a foszfátiont, mint a rétegeközi térben lévő ritkaföldfém kationok.

A 4. táblázatban a maximális szorpciós kapacitást mol/g-ban adtam meg, azonban az irodalomban ezek az értékek legtöbbször mg/g - ban vannak megadva. Ennek megfelelően a foszfátionhoz tartozó La-, Ce-, Y-bentonitok maximális szorpciós kapacitása 25 °C-on mg/g-ban rendre a következők: 19,18; 18,9 és 20,13 mg/g. Az irodalomban találunk nagyobb és kisebb szorpciós értékeket is. Például a granulált vas-hidroxid (GFH) egy kereskedelmben megtalálható adszorbens, amely vizsgálata során 23,3 mg/g szorpciós kapacitást ért el (Genz, 2004). Meg kell azonban jegyezni, ezt az eredményt 96 óra után érték el (az egyensúlyi időt kinetikai kísérletben határozták meg). Az irodalmi áttekintésben is említett Phoslock szorpciós kapacitása 10,5 mg/g volt (Haghseresht, 2009). Kisebb értékeket mértek továbbá aktivált Al-oxidon (13,8 mg/g) (Genz, 2004); és alumíniumionnal módosított bentoniton is (12,7 mg/g) (Yan, 2010). NT-25La szorbens esetén is kisebb értéket kaptak, 14 mg/g-ot (Kuroki, 2014). Itt braziliai bentonitot módosítottak La-ionokkal ioncsere során.

Az As(III) -hoz tartozó La-, Ce-, Y-bentonitok maximális szorpciós kapacitása 25 ° C-on 8,24 mg/g, 13,11 mg/g és 8,62 mg/g. Haron és mtsai (2007) alacsonyabb eredményeket kaptak a lantanionnal módosított zeolit esetében ( $2,80 \times 10^{-3}$  mg/g;  $2,54 \times 10^{-3}$  mg/g). Ezen kívül a cériumion kationcserélő gyantába való impregnálásával előállított gyanta maximális szorpciós kapacitása szintén kisebb, 2,53 mg/g (He, 2012). He és mtsai (2012) megfigyelték, hogy az As(III) maximális adszorpciós kapacitása a cériumionnal telített gyantán a hőmérséklet emelkedésével csökkent, ami a szorpciós folyamat exoterm jellegét mutatja. Ez jó egyezést mutat az eredményeimmel.

#### 4.3.2 Arzenionok szorpciója felszín alatti vízből

Ebben a kísérletben azt vizsgáltam, hogy egy felszín alatti víz arzéntartalmát hogyan csökkentik az előállított RFF- (La-, Ce-, Y-), Fe- bentonitok. Az artézi víz alapvető tulajdonságait, valamint az oldott ionjainak koncentrációját az 5. táblázat mutatja be. Az artézi víz kezdeti arzénkoncentrációja  $6,72 \times 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> volt. Az egyes módosított bentonitokkal végzett szorpció után az arzénkoncentrációk az MP-AES kimutatási határa alá estek ( $3,4 \times 10^{-8}$  mol dm<sup>3</sup> (4 µg / l)). Ez azt jelenti, hogy a módosított bentonitok megkötik a vízből az arzént, melynek koncentrációja az Egészségügyi Világszervezet által meghatározott határérték alá kerül, amely  $1,33 \times 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> (10 µg/l).

5. táblázat: Az artézi víz tulajdonságai, iontartalma

pH	7,8	Anionok (mol/dm <sup>3</sup> )		Kationok (mol/dm <sup>3</sup> )	
		vezetőképesség (µS/cm)	340	Klorid	$2,04 \times 10^{-4}$
cink (µg/L)	< 20	Szulfát	$2,03 \times 10^{-4}$	Magnézium	$1,50 \times 10^{-4}$
kadmium (µg/L)	< 0,05	hidrogénkarbonát	$4,56 \times 10^{-3}$	Kálium	$3,94 \times 10^{-5}$
króm (III+VI) (µg/L)	< 0,5	Fluorid	$1,05 \times 10^{-6}$	Nátrium	$4,06 \times 10^{-3}$
réz (mol/dm <sup>3</sup> )	$1,45 \times 10^{-4}$	Foszfát	$2,74 \times 10^{-6}$	Lítium	$2,13 \times 10^{-5}$
vas (mol/dm <sup>3</sup> )	$1,27 \times 10^{-4}$			Ammónium	$9,98 \times 10^{-6}$
arzén (mol/dm <sup>3</sup> )	$6,72 \times 10^{-7}$				

#### 4.3.3 Foszfát- és arzenionok deszorpciója háromértékű kationcserélt bentonitokról

Ebben a kísérletben a szorbensek regenerálását desztillált vizes deszorpcióval kísértem meg a szorpciós kísérlet után.

A foszfátionok szorpcióját három kiindulási  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  -koncentráció esetén végeztem el:  $5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> és  $5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, majd vizsgáltam mindhárom esetben a deszorpciót desztillált vízzel. A kapott eredményeket a 6-8. táblázatok tartalmazzák. A La-, Ce-, Y-bentonitok foszfátion szorpciója közel azonosnak mondható, míg a Fe-bentonit kb. feleannyi foszfátiont tudott szorbeálni (4.3.1 fejezet). A deszorpciót tekintve elmondható, hogy az a legeredményesebb a Fe-bentonit esetében volt,  $5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> kiindulási  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  szorpciós koncentráció esetén a Fe-bentoniton szorbeálódott foszfátionok 22%-a deszorbeálódott. Ugyanennél a kiindulási szorpciós koncentrációnál a RFF-bentonitok esetében a deszorpció mértéke 2-4% volt.  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> kiindulási szorpciós koncentrációnál volt a legkisebb a deszorpció mértéke a vizsgált bentonitokon. Az Y- és Fe-bentonitokról lehetett a legtöbb foszfátiont visszanyerni ennél a koncentrációnál, a La-bentonitról a legkevesebbet. Az  $5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> kiindulási szorpciós koncentrációban az Y-bentonitról lehetett a legtöbb foszfátiont visszanyerni.

A vizsgált módosított bentonitok közül a La-bentonitról lehetett a legkevesebb foszfátiont deszorbeálni mindhárom kiindulási szorpciós koncentráció esetében.

6. táblázat: Foszfátionok szorpciójának és deszorpciójának eredményei La-, Ce-, Y-, Fe-bentonitokon  $5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> kiindulási koncentráció esetén

$5 \times 10^{-3}$ mol/dm <sup>3</sup>	La-bentonit	Ce-bentonit	Y-bentonit	Fe-bentonit
a (mol/g) szorpció után	$2,7 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$
a (mol/g) I.deszorpció után	$2,6 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$
Szilárd fázisról lejött foszfátion mennyisége (mol/g)	$2,8 \times 10^{-7}$	$4,3 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$
Szilárd fázison maradt foszfátion mennyisége (mol/g)	$6,6 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-5}$
Oldatban maradt foszfátion (%)	1,1	3,6	19	9,8
a (mol/g) II.deszorpció után	$2,6 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$
Szilárd fázisról lejött foszfátion mennyisége (mol/g)	$5,7 \times 10^{-9}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-8}$
Szilárd fázison maradt foszfátion mennyisége (mol/g)	$6,5 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$9,5 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-5}$

Oldatban maradt foszfátion (%)	0,2	0,2	1,6	0,4
--------------------------------	-----	-----	-----	-----

7. táblázat: Foszfátionok szorpciójának és deszorpciójának eredményei La-, Ce-, Y-, Fe-bentonitokon  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> kiindulási koncentráció esetén

$10^{-3}$ mol/dm <sup>3</sup>	La-bentonit	Ce-bentonit	Y-bentonit	Fe-bentonit
a (mol/g) szorpció után	$1,3 \times 10^{-4}$	$8,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-5}$
a (mol/g) I.deszorpció után	$1,3 \times 10^{-4}$	$8,1 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-5}$
Szilárd fázisról lejött foszfátion mennyisége (mol/g)	$3,5 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-7}$
Szilárd fázison maradt foszfátion mennyisége (mol/g)	$3,1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$
Oldatban maradt foszfátion (%)	0,3	0,5	6,2	8,1
a (mol/g) II.deszorpció után	$1,3 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-5}$
Szilárd fázisról lejött foszfátion mennyisége (mol/g)	$7,1 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{-6}$	$9 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-8}$
Szilárd fázison maradt foszfátion	$3,1 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$

mennyisége (mol/g)				
Oldatban maradt foszfátion (%)	0,1	0,5	2,9	1

8. táblázat: Foszfátionok szorpciójának és deszorpciójának eredményei La-, Ce-, Y-, Fe-bentonitokon  $5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> kiindulási koncentráció esetén

$5 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup>	La-bentonit	Ce-bentonit	Y-bentonit	Fe-bentonit
a (mol/g) szorpció után	$8,9 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-5}$	$8,9 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-5}$
a (mol/g) I.deszorpció után	$8,8 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-5}$	$8,6 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$
Szilárd fázisról lejött foszfátion mennyisége (mol/g)	$3,8 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-7}$	$7,1 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-6}$
Szilárd fázison maradt foszfátion mennyisége (mol/g)	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-6}$
Oldatban maradt foszfátion (%)	1,72	1,14	3,2	18,8
a (mol/g) II.deszorpció után	$8,7 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-5}$	$8,6 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$
Szilárd fázisról lejött foszfátion mennyisége (mol/g)	$6,2 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$

Szilárd fázison maradt foszfátion mennyisége (mol/g)	$2,2 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-6}$
Oldatban maradt foszfátion (%)	0,3	1,1	0,5	3

Chen és mtsai (2012) La-bentonittal módosított kerámiát használtak foszfátionok megkötésére.  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  HCl és NaOH alkalmazásával próbálták regenerálni a szorbensüket. Azt tapasztalták, hogy pH= 2 esetén volt a legsikeresebb a deszorpció, a szorbeálódott foszfátionok 84%-t sikerült eltávolítani a szorbensről. Továbbá megállapították, hogy a deszorbeálható foszfátion mennyisége csökkent a pH növelésével. Kísérleteikből az is kiderült, hogy erős sav vagy lúg hatására sem sikerült a szorbeálódott foszfátionokat 100% -ban eltávolítani. Az erős sav és lúg hátránya az, hogy a bentonit szerkezete roncsolódhat, illetve a foszfátion visszanyerhető, de a szorbens már nem használható újra. Ilyen vizsgálatoknál nagyon fontos a szorbens folyamatos szerkezetvizsgálata.

Az arzenition szorpciója (ahol a ritkaföldfém (La) -bentonit  $4,39 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  arzént tartalmazott) után is elvégeztem a deszorpciót. A 9. táblázat tartalmazza az arzenition szorpciójára és deszorpciójára vonatkozó adatokat. A deszorpció körülményei között (3.1.5. fejezet) a szilárd fázisról lejött arzenition mennyisége  $9,78 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$  volt.  $1,22 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  maradt a bentoniton, ez azt jelenti, hogy az arzenit(III)-ion szorbeált mennyisége  $4,39 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ , deszorpció után pedig  $2,43 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  volt. Az arzenit(III)-ion deszorbeálódott mennyisége 44,6% volt.



9. táblázat: Arzenition szorpciójának és deszorpciójának eredményei La-bentoniton  $5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> kiindulási oldatkoncentráció esetén

$5 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup>	La-bentonit
a (mol/g) szorpció után	$4,39 \times 10^{-5}$
a (mol/g) deszorpció után	$2,43 \times 10^{-5}$
Szilárd fázisról lejött arzenition mennyisége (mol/g)	$9,78 \times 10^{-6}$
Szilárd fázison maradt arzenition mennyisége (mol/g)	$1,22 \times 10^{-5}$
Oldatban maradt arzenition (%)	44,6

XRF méréseket is végeztem abból a célból, hogy megvizsgáljam, hogy a desztillált vizes deszorpció módosítja-e a bentonitok La-,Ce-, Y- és Fe-tartalmát. A kapott eredményekből megállapítható (10. táblázat), hogy két egymás utáni deszorpció hatására sem változott meg a bentonitok fémion koncentrációja. Tehát elmondható, hogy a desztillált víz csak a foszfátionokat mossa ki a bentonitból, a La-,Ce-,Y-, és Fe- ionok a bentonit rétegek közötti térben maradnak.

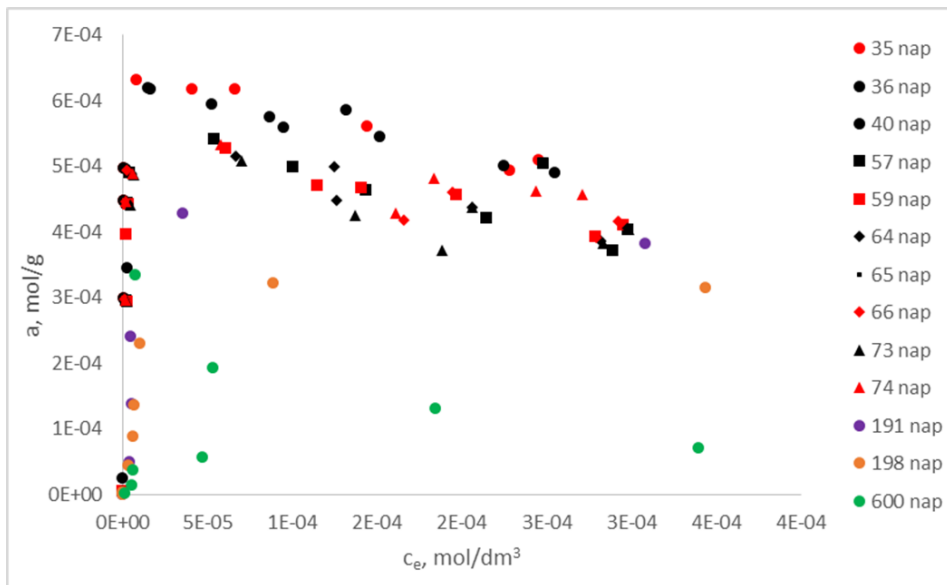
10. táblázat: A módosított bentonitok La, Ce, Y, Fe koncentrációi a foszfátion szorpció, deszorpció után röntgen-fluoreszcencia analízissel mérve

	La (mol/g)	Ce (mol/g)	Y (mol/g)	Fe (mol/g)
módosított bentonitok	$2,4 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$
$5 \times 10^{-3}$ mol/dm <sup>3</sup>				
szorpció	$2,8 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$
I.deszorpció	$2,4 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$
II.deszorpció	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-5}$	
$10^{-3}$ mol/dm <sup>3</sup>				
szorpció	$2,5 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$
I.deszorpció	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-4}$
II.deszorpció	$2,2 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	
$5 \times 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup>				
szorpció	$2,6 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-4}$
I.deszorpció	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-4}$
II.deszorpció	$2,2 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	

#### 4.3.4 Klorid- és jodidionok szorpciós izotermái Ag-bentoniton

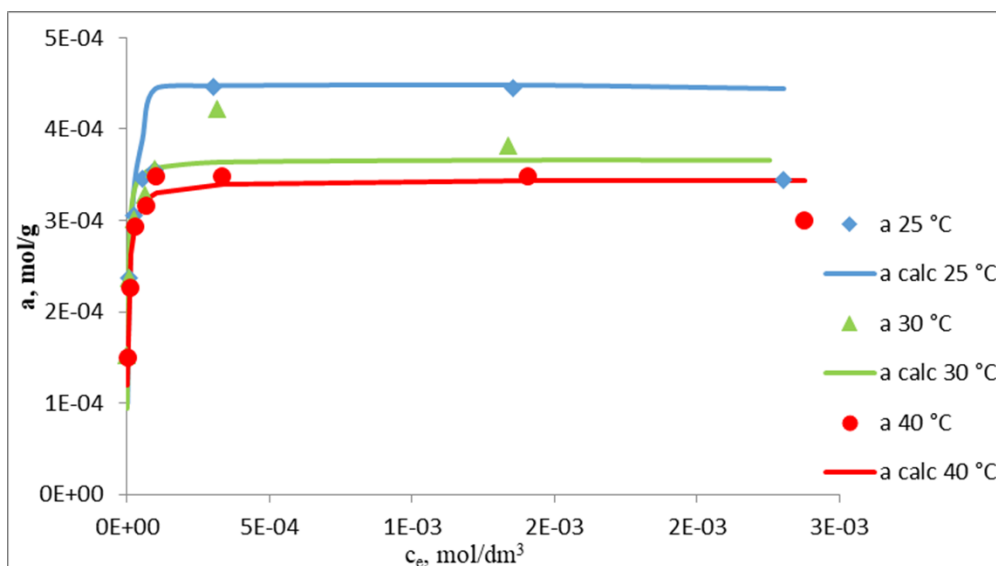
A fény az ezüstionokat redukálhatja, így meg kellett győződni, hogy ez mennyiben befolyásolja a halogenidionok szorpcióját. Ezért a jodidionok Ag-bentoniton történő szorpcióját fényben és sötétben tartott szorbensen is vizsgáltam, melyet a 14. ábra mutat be. A fény hatását egy frissen készült Ag-

bentoniton vizsgáltam, majd ezt összehasonlítottam korábbi mérések eredményeivel, ahol a szorbens sötétben volt tartva. A fényben tartott bentonitot piros színnel, míg a sötétben tartott bentonitot fekete színnel jelöltem a 14. ábrán. Az adatsorok 35-600 napos Ag-bentonitra vonatkoznak, az elkészültétől számítva. A 14. ábráról láthatjuk, hogy a fény hatása elhanyagolhatóan mondható, az eredmények a kísérleti hibán belül voltak. Látszik továbbá, hogy az Ag-bentonit öregszik az idő elteltével, kb. 600 nap alatt a jodidionok megkötése kb. a felére csökken. Hogy meddig használható az elkészített Ag-bentonit az külön mérés tárgya, további vizsgálatokat igényel.



14.ábra: Jodidionok szorpciójának összehasonlítása Ag-bentoniton fény és idő hatására (a fényben tartott bentonitot piros színnel, míg a sötétben tartott bentonitot fekete színnel jelöltem az ábrán; a lila, narancs és zöld színnel jelölt pontok korábbi mérések eredményei, ahol a szorbens sötétben volt tartva ) 10 mg Ag-bentonit, 20 cm<sup>3</sup> oldat, pH = 6

A 15. ábrán a  $^{36}\text{Cl}$ -ion szorpciós izotermája látható ezüst-bentoniton különböző hőmérsékleteken. A kísérleteket 25, 30 és 40 °C-on végeztem el sötétben tárolt 84 napos Ag-bentoniton. A 15. ábra azt mutatja, hogy a szorbeált kloridionok mennyisége hogyan változik a hőmérséklet emelkedésével.



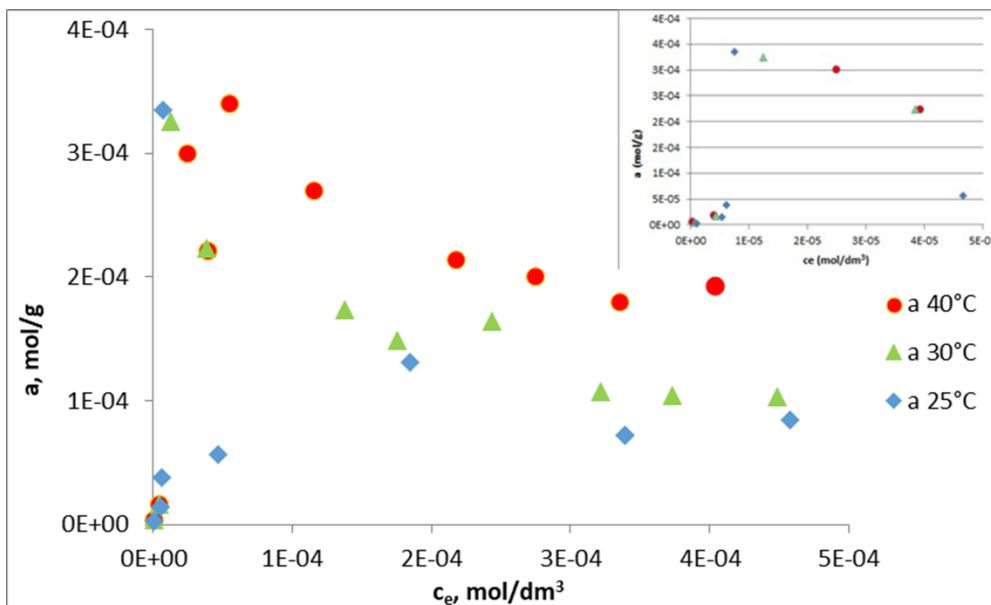
15. ábra:  $^{36}\text{Cl}$ -ion szorpciós izotermája ezüst-bentoniton különböző hőmérsékleteken, 10 mg sötétben tárolt 84 napos Ag-bentonit, 20 cm<sup>3</sup> oldat, pH = 6

A maximális szorpciós kapacitást (mol/g) és a szorpciós komplex oldékonyságát (mol/dm<sup>3</sup>) a 11. táblázat tartalmazza. Az aktív helyek száma 25 °C-on a legnagyobb és 40 °C-on a legkisebb. A szorbeált kloridionok mennyisége és az oldékonysága is a hőmérséklet emelkedésével csökken. Mindezeket figyelembe véve a kloridionok szorpciója feltehetően exoterm felületi kicsapódási reakció (11. táblázat). Ez összhangban van az irodalmi adatokkal, vagyis, azzal, hogy az AgCl oldékonysága csökken a hőmérséklet növekedésével.

11. táblázat: Izoterma paraméterek  $^{36}\text{Cl}^-$  -szorpció esetében Ag-bentoniton

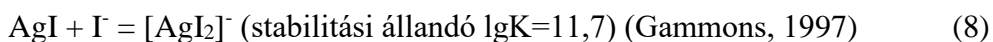
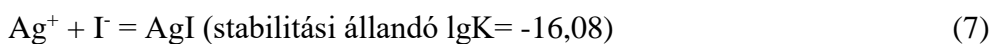
T, °C	Aktí helyek száma mol/g	Komplex oldekonyása mol/dm <sup>3</sup>
25	$4,5 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^{-6}$
SD%	4,8	18
30	$3,7 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-6}$
SD%	5,1	40
40	$3,5 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-6}$
SD%	4,4	29

A 16. ábra a jodidionok szorbeált mennyiségét ( $a$ , mol/g) mutatja az egyensúlyi koncentráció függvényében ( $c_e$ , mol/dm<sup>3</sup>). Az ábrán a  $^{131}\text{I}$  szorpció látható ezüst-bentoniton NaI hordozó mellett 25, 30 és 40 °C-on. Az  $a/c_e$  izotermát ábrázolva (16. ábra) azt kapjuk, hogy a jodidion szorbeált mennyisége a különböző koncentrációtartományokban másképp viselkedik.



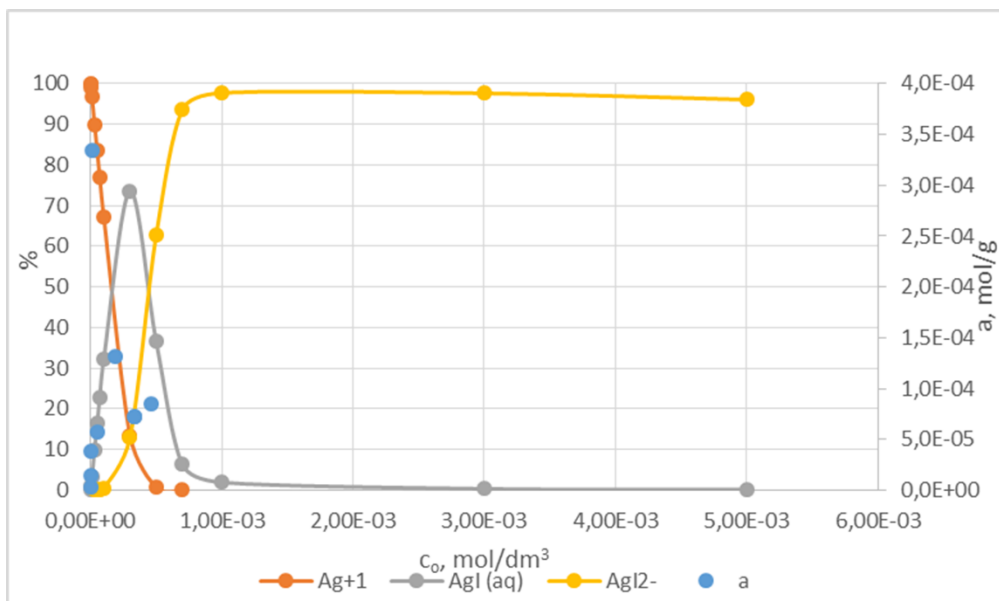
16. ábra:  $^{131}\text{I}^-$  -szorpció ezüst-bentoniton különböző hőmérsékleteken NaI hordozó mellett, 10 mg sötétben tárolt 195 napos Ag-bentonit,  $20\text{ cm}^3$  oldat,  $\text{pH} = 6$

A 16. ábrán két jelenség figyelhető meg. Az első jelenség a kis koncentrációnál figyelhető meg. E tartományban a jodidionok szorbeált mennyisége kb.  $5 \times 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$  egyensúlyi koncentrációig ( $c_e$ ) nő és ekkor a maximális szorbeált mennyiség  $3,4 \times 10^{-4}\text{ mol/g}$ . A nagyobb koncentráció tartományban viszont csökkenés figyelhető meg az AgI visszaoldódása miatt. Ez azt jelenti, hogy az inaktív jodidion hordozó koncentrációjának növelésével a szorbeált radioaktív jodidion egy része feloldódik, és ezüst-ion-dijodid-komplex keletkezik a következő egyenletek szerint:



Ezután nagy koncentrációknál nagyjából állandó megkötött mennyiséget érünk el.

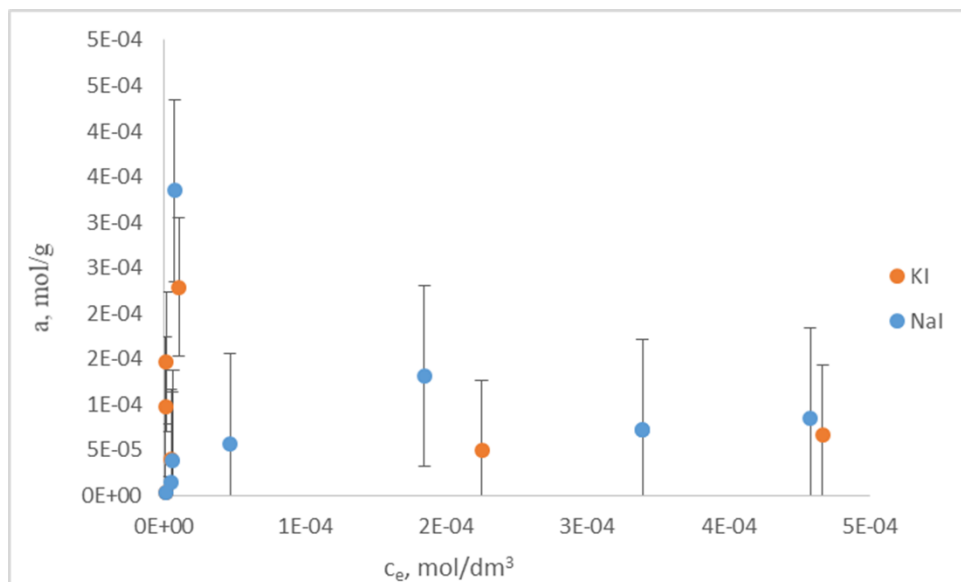
A szorpciós eredmények megértéséhez a Visual MINTEQ kémiai egyensúlyi modell segítségével kiszámítottuk a kémiai formák részarányát ezüstion-jodidion rendszerben. A számítások 25 °C-ra vonatkoznak. A vizsgált ionok koncentrációit a programban választottuk ki. A standard adatokat (oldékonysági szorzatok, komplex stabilitási állandók) a Visual MINTEQ kémiai egyensúlyi program adatbázisa szolgáltatta. A program saját adatbázisában található termodinamikai egyensúlyi állandók alapján kiszámítottuk a kémiai formák ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AgI}$  és  $\text{AgI}_2^-$ ) relatív arányát. Az ezüstion-koncentrációt a programban a módosított bentonit ezüsttartalmának megfelelően állítottuk be, a szilárd tömeget és az oldat térfogatát figyelembe véve  $\text{mol/dm}^3$ -re számoltuk át ( $4 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ), hiszen a program ezt tudja kezelni, ezzel tud számolni. Ezután a jodidion teljes koncentrációját  $3 \times 10^{-8}$ - $5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  között változtattuk. A 17. ábra az ezüstion százalékában kifejezett kémiai formákat mutatja. Ugyanakkor a vízszintes tengelyen a koncentráció a jodidion egyensúlyi koncentrációjának felel meg. Az Ag-bentoniton a jodidionok szorbeált mennyiségének ( $a$ , mol/g) eredményeit is ábrázoltam a 17. ábrán. Látható, hogy a specieszek eloszlása alapján értelmezhetőek a szorpciós adatok, azaz a szorbeált mennyiség csökkenése akkor kezdődik meg, amikor az oldható  $\text{AgI}_2^-$ -komplex képződése elkezdődik.



17. ábra: Az  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AgI}$  és  $\text{AgI}_2^-$  relatív aránya ezüstion százalékban kifejezve, és a szorbeált jodidionok mennyisége ( $a$ , mol/g) 25 °C-on; ahol  $c_o$  (mol/dm<sup>3</sup>) a jodidoldat koncentrációja

A jodidionok szorpciós kísérleteit NaI és KI hordozó oldatokkal is elvégeztem. A 18. ábra a jodidionok szorbeált mennyiségét ( $a$ , mol/g) mutatja az egyensúlyi koncentráció függvényében ( $c_e$ , mol/dm<sup>3</sup>) mindkét esetben.



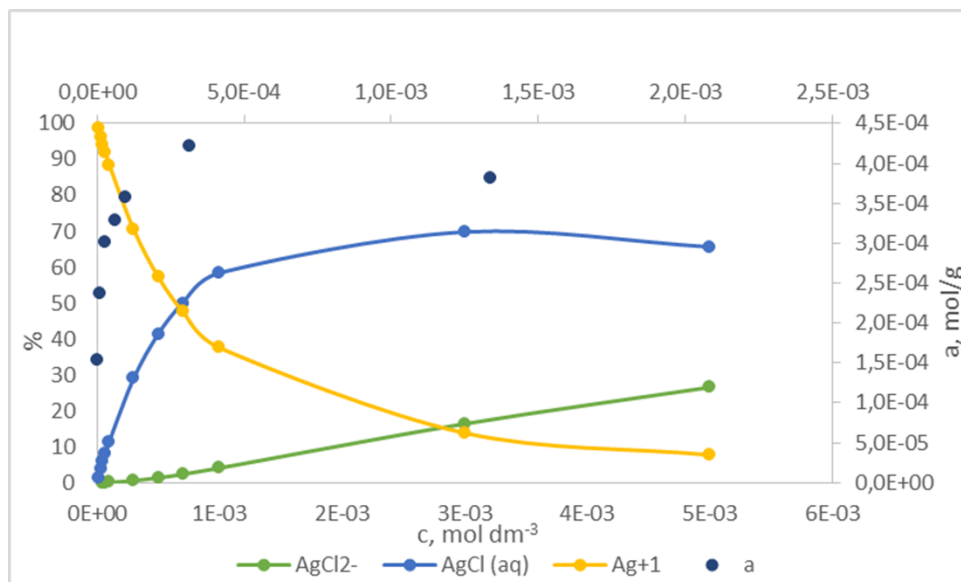


18. ábra A  $^{131}\text{I}$ -ionok szorpciós izotermái Ag-bentoniton NaI és KI hordozó oldatok esetén (10 mg Ag-bentonit, 20 cm<sup>3</sup> oldat, 25 °C, pH = 6)

Különbségek figyelhetők meg a jodid szorpciójában attól függően, hogy a szorpciós kísérletben a koncentráció növelésére alkalmazott inaktív hordozó NaI vagy KI. Ezért a további kísérleteket NaI hordozó mellett végeztem el.

A jodidionok megkötött mennyisége az oldat koncentrációjának függvényében kb. 10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup> koncentrációig növekszik, majd lecsökken. A jodidionok maximális szorbeált mennyisége NaI hordozóoldat mellett nagyobb volt, 3,35x10<sup>-4</sup> mol/g és KI hordozóoldat mellett pedig 2,29x10<sup>-4</sup> mol/g volt. Így a káliumionok csökkentik a jodidion szorpcióját, de nagy koncentrációkban a jodidion szorbeált mennyisége nagyjából megegyezik NaI és KI hordozóoldatok mellett. NaI hordozó oldat mellett nagyobb megkötés volt tapasztalható, melynek egyik oka lehet, hogy a káliumion beépül a kristályrácsba és ennek hatására csökken a rétegtöltés, a másik ok pedig az lehet, hogy a nátriumion hatására bekövetkező duzzadása a montmorillonitnak újabb kötőhelyeket biztosít a jodidion számára.

A jodidionokhoz hasonlóan a kloridionok esetében is modelleztük a kémiai formákat ezüstion-kloridion rendszerben, holott a visszaoldódás itt kisebb mértékben volt megfigyelhető (15. ábra). A klorid teljes koncentrációját a programban  $10^{-5}$ -  $5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> között változtattuk. A program saját adatbázisában található termodinamikai egyensúlyi állandók alapján itt is kiszámítottuk a kémiai formák ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AgCl}$  és  $\text{AgCl}_2^-$ ) relatív arányát ( $\text{AgCl}$  stabilitási állandója  $\lg K = -9,75$ , és  $\text{AgCl}_2^-$  stabilitási értéke  $\lg K = 5,25$ ). A 19. ábra az összes ezüstionra jutó specieszek % -át mutatja. Ahogy az oldatban növekszik az  $\text{AgCl}_2^-$  mennyisége, úgy csökken a szorbeált mennyiség. Itt ugyanaz a jelenség figyelhető meg, mint a jodidion esetében, azaz az inaktív kloridion hordozó koncentrációjának növelésével a radioaktív kloridion egy része oldható ezüst-diklorid komplexet képez. A jelenség ugyanúgy megfigyelhető, mint a jodidion szorpciója esetén, de annak mértéke különbözik, amiért a dihalogenid-komplexek stabilitási állandója ( $\text{AgCl}_2^-$ :  $\lg K = 5,25$ ;  $\text{AgI}_2^-$ :  $\lg K = 11,7$ ) közti különbség a felelős.



19. ábra:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AgCl}$  és  $\text{AgCl}_2^-$  relatív aránya ezüstion százalékban kifejezve és a kloridonok ( $a$ , mol/g) szorbeált mennyisége 25 °C-on;  $c_0$  (mol/dm<sup>3</sup>) a klorid- oldat koncentrációja

Az irodalmi adatokkal való összehasonlítás céljából a jodidion szorpció maximális szorpciós kapacitását mol/g értékét átszámoltam mg/g-ra. Ennek megfelelően az Ag-bentonit legnagyobb szorpciós kapacitása a jodidion szorpció esetében 25 °C-on 55,8 mg/g volt. Az irodalomban kisebb értékeket találtam. Például az ezüstionnal impregnált aktív szén maximális szorpciós kapacitása 38,1 mg/g volt (Hoskins, 2002). Továbbá a nano  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -zel módosított aktív szén maximális szorpciós kapacitása szintén kisebb volt, 41,2 mg/g (Zhang, 2016). Ebben a tanulmányban nano  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -zel módosított aktív szén kompozit (nano $\text{Cu}_2\text{O}$  / Cu-C) adszorbenst szintetizáltak egy egyszerű, egylépéses hidrotermális módszerrel, melyet  $^{127}\text{I}$  szorpciójára használtak. A kloridion szorpcióra vonatkozóan nem találtam irodalmi adatokat.

#### 4.3.5 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ -ionok szorpciója Mn-, Cr- Sn-bentonitokon

Mivel a 4.2.3 fejezetben megállapítottam, hogy a pertechetátionok szorpciójának kinetikája nagyon gyors, ezért a 12. táblázatban a pertechetátionok 5–120 perces szorpciójának átlagos eredményeit mutatom be 100 mg módosított bentonit szorbensek esetén. Mn-bentoniton a három pH-tartomány közül pH=5 volt a leghatékonyabb, a technécium-specieszek kb. 35%-t sikerült megkötni. A Cr- és Sn-bentoniton a pertechetátionok relatív megkötött mennyisége kb. 100%. A 12. táblázatban feltüntetett értékek 25 °C-ra vonatkoznak, a 99% feletti megkötés miatt az alkalmazott kísérleti körülmények között a hőmérsékletfüggés egyensúlyi vizsgálata nem megvalósítható.

12. táblázat: A pertechetátion szorpciójának egyensúlyi értékei Mn-, Cr-módosított bentonitokon, 5-120 perc átlagos eredményei; 100 mg bentonit, 20 cm<sup>3</sup> oldat

Ion	pH	megkötött Tc mennyiség, %	redoxpotenciál mV/SHE
Mn	3,5-3,6	16± 1,5	874±17,1
	4,6-4,7	25±0,9	679±38,9
	5	35±1,3	558±59,3
Cr	4,5	100±0,004	633±21,3
Sn	3,1	100±0,04	560±14,6

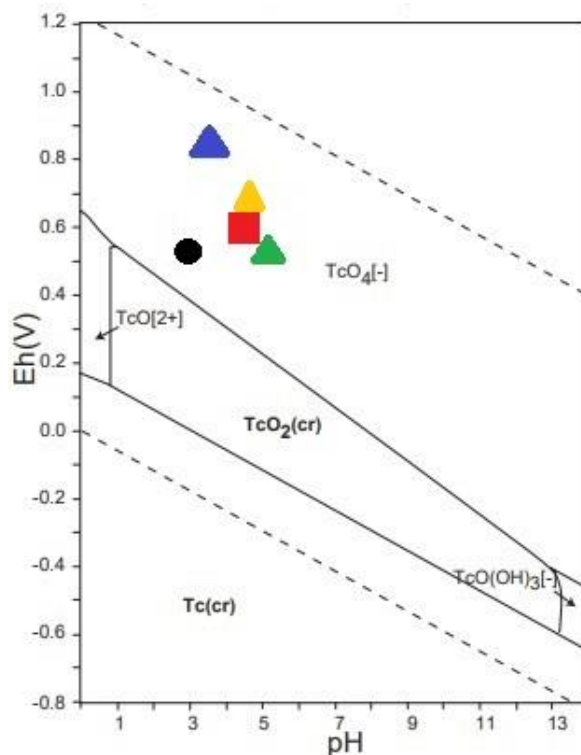
A 20. ábrán a Tc Pourbaix- diagramja látható, melyen bejelöltem a szorpciós kísérletek során alkalmazott pH- és potenciál értékeket mind a három módosított bentonit esetében. A Pourbaix-diagram az elem különböző redox állapotainak termodinamikai egyensúlyi állapotát mutatja a pH függvényében. A színes alakzatok a módosított bentonitokat és a hozzájuk kapcsolódó pH- és potenciál értékeket jelzik a 20. ábrán. Az egyenes vonalak a Tc formák közötti egyensúlyra utalnak.

Mangán-bentonit esetében a különböző pH értékeken megkötött mennyiség: pH=3,5-3,6, a megkötött mennyiség 16%, 874 mV/SHE, az ábrán kék háromszöggel jelölve

pH=4,6-4,7, a megkötött mennyiség 25%, 679 mV/SHE, az ábrán sárga háromszöggel jelölve

pH= 5, a megkötött mennyiség 35%, 558 mV/SHE, az ábrán zöld háromszöggel jelölve

Mn-bentoniton a szorpció értéke a pH növekedésével 16%-ról 35%-ra nő, a redoxpotenciál értékek pedig 874 mV/SHE értékről 558 mV/SHE értékre csökkennek, tehát megállapítható, hogy ahogy nő a szorpció értéke, a pH- és redoxpotenciál értékek egyre jobban közelednek a Pourbaix-diagramon a  $TcO_2$  tartományhoz.

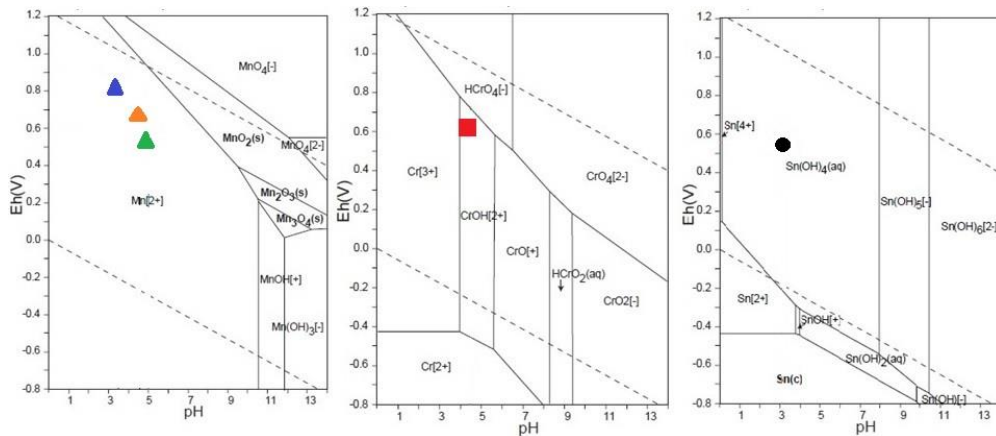


20. ábra: A szorpciós kísérletek során alkalmazott pH- és potenciál értékek a technécium Pourbaix diagramján jelölve

(Mn-bentonit :pH=3,5-3,6 ▲ pH=4,6-4,7 ▲ pH=5 ▲ ; Cr-bentonit: ■ Sn-bentonit: ●)

Cr-, Sn-bentonitok esetében a mért redoxpotenciál értékek a 100% -os szorpció ellenére sem esnek Tc(IV) oxidációs állapotát jelölő szakaszba. A 20. ábra azonban csak a technéciumra jellemző kémiai formákról ad információt, de nem csak a Tc-ionok vannak jelen az oldatban. Lehetséges, hogy a módosító ionok egy része a szorpció során deszorbeálódik a felületről, így mivel a Tc koncentrációja kicsi (kb.  $10^{-15}$  mol/dm<sup>3</sup>), nem ez lesz a domináns forma az oldatban. Ebben az esetben a redoxpotenciál nem szolgáltat információt a Tc oxidációs állapotáról, hanem inkább a fémionok oxidációs állapotáról ad tájékoztatást, és ezt az állapotot veszi fel a Tc. Ezért minden esetben meg kell

vizsgálni a módosító fémek Pourbaix-diagramját is. A 21. ábra azt mutatja, hogy mindhárom esetben a fémionok oldott formában vannak jelen, így feltételezhető, hogy ezek hatással vannak a mért redoxpotenciál értékekre is.



21. ábra: A szorpciós kísérletek során alkalmazott pH- és potenciál értékek a

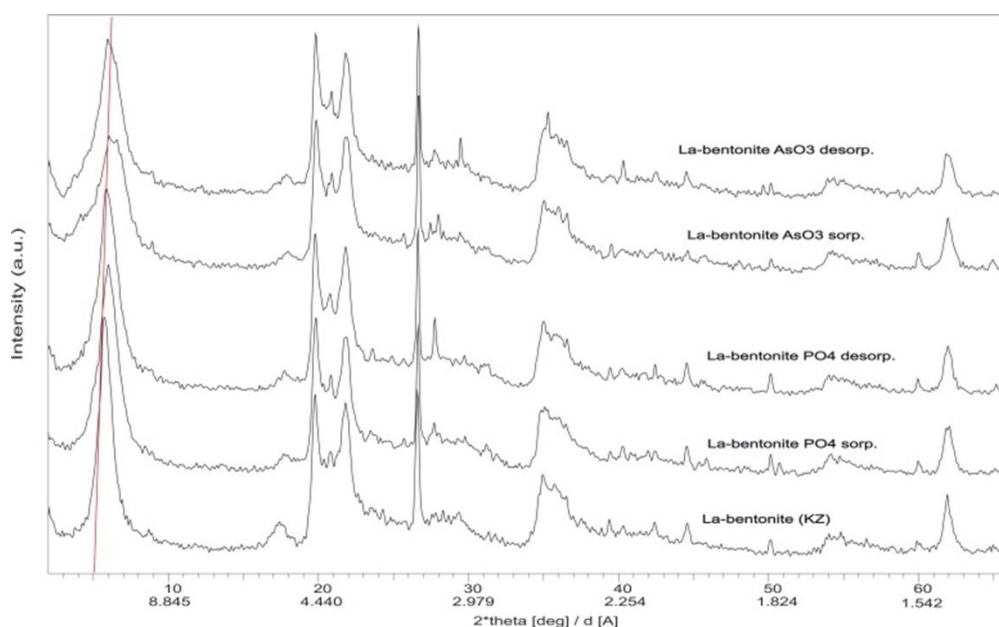
Mn, Cr és Sn Pourbaixdiagramján jelölve

(Mn-bentonit : ▲ pH=3,5-3,6; ▲ pH=4,6-4,7; ▲ pH=5; Cr-bentonit: ■ Sn-bentonit: ●)

Az Sn Pourbaix-diagramján látható, hogy az Sn +4 oxidációs állapotban lehet jelen, és az előzetes Mössbauer-mérések is a +4 oxidációs állapotot jelzik. A +2 oxidációs állapot szintén jelen van, de kisebb mértékben. E mérések alapján feltételezzük, hogy a bentonit rétegeközi terében az ónionok +2 oxidációs állapotban vannak, és a felületen +4 oxidációs állapotban kicsapódott Sn - specieszek magyarázzák a bentonit kationcsere-kapacitását meghaladó cserét (a CEC 1,42-szerese, 4.1 fejezet).

#### 4.4 A montmorillonit d(001) bázislaptávolsága a módosított bentonitokban az ioncsere, szorpció és deszorpció után

Mivel azt feltételeztem, hogy a foszfát- és arzenitionok a montmorillonit rétegek közötti térben lévő RFF-ionokhoz kötődnek, megvizsgáltuk, hogy ez hogyan befolyásolja a szerkezetet, melynek jó mutatója az XRD által meghatározott d(001) bázislaptávolság. A deszorpció kísérleteket a módosított bentonitok közül csak a La-bentonit esetében végeztem el.



22. ábra : La-bentonit röntgendiffraktogramja foszfát és arzenit szorpciója és deszorpciója után; az y tengely egysége tetszőleges egység (a.u.)



13.táblázat: A montmorillonit d(001) bázislap távolsága La-, Ce-,Y- és Fe- bentonitok esetén, XRD-vel kapott eredmények

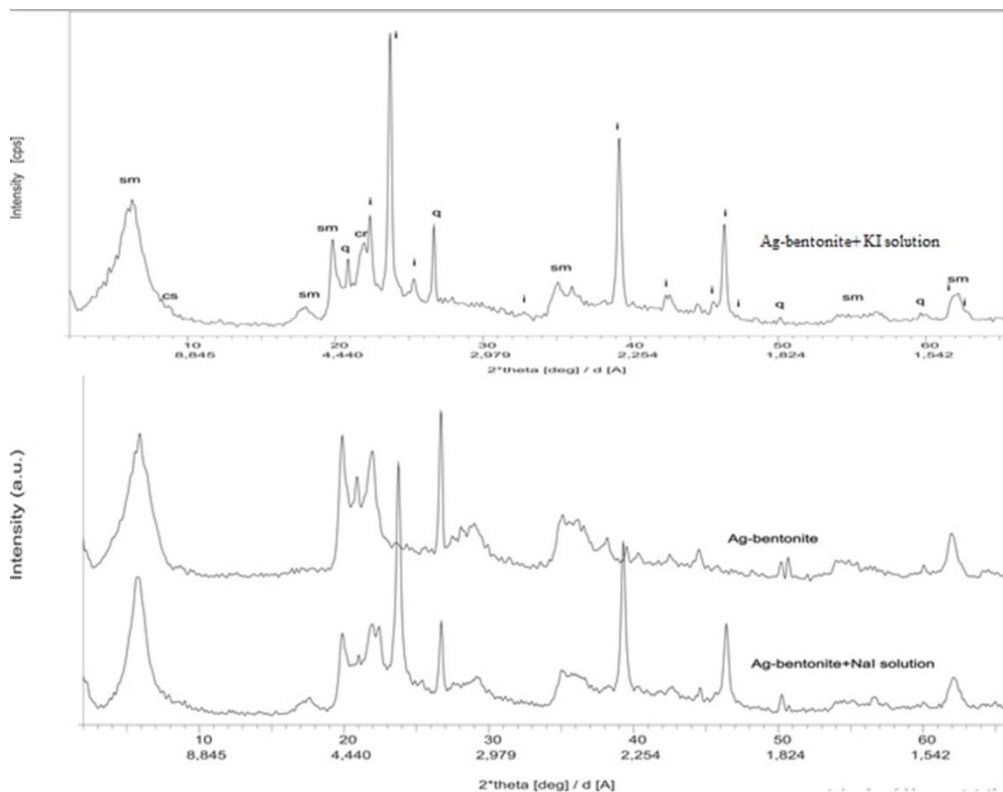
	Ca- bentonit	La- bentonit	Ce- bentonit	Y- bentonit	Fe- bentonit
d(001) bázislaptávolság (nm)	1,477	1,516	1,499	1,477	1,343
d(001) bázislaptávolság arzenition szorpciója után(nm)		1,392	1,382	1,412	1,289
arzenit tartalom szorpció után (mol/g)		$4,39 \times 10^{-5}$	$5,37 \times 10^{-5}$	$5,71 \times 10^{-5}$	$2,97 \times 10^{-6}$
d(001) bázislaptávolság arzenition deszorpciója után (nm)		1,477			
arzenit tartalom deszorpció után (mol/g)		$2,43 \times 10^{-5}$			
d(001) bázislaptávolság (nm)		1,536	1,546	1,488	1,444
d(001) bázislaptávolság foszfátion		1,476	1476	1,477	1,392

szorpciója után(nm)					
foszfát tartalom szorpció után (mol/g)		$8,9 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-5}$
d(001) bázislaptávolság foszfátion deszorpciója után (nm)		1,524			
foszfát tartalom deszorpció után (mol/g)		$8,7 \times 10^{-5}$			

Az eredeti Ca-montmorillonit d (001) bázislap távolsága 1,477 nm, ami azt mutatja, hogy a rétegek közötti térben többnyire kétértékű kalciumionok vannak jelen. A RFF-ionokkal történő kationcsere következtében a montmorillonit d(001) bázislap távolságának növekedése figyelhető meg, amely a háromértékű RFF- kationok ioncseréjét mutatja. A 4.1. fejezetben leírtak szerint az XRF- mérések is mutatják a RFF- ionok cseréjét. Az anionok szorpciója után a d(001) bázislaptávolság csökken, az alumínium-szilikát rétegek közelednek egymáshoz. Ezt a d(001) bázislap csökkenést a RFF- kation és arzenit-/foszfátionok közötti csapadékképződési reakció eredményezheti. Ennek eredményeként a RFF- kationok, amelyek eredetileg semlegesítették a rétegtöltést, reagálnak az arzenit-/foszfátionokkal, így már nem semlegesíthetik a réteg töltését. A negatív rétegtöltést azonban semlegesíteni kell, ezt a rendszerhez adott nátrium-, káliumionok vagy a hidrogénion fogják megtenni. Ennek eredményeként a rétegek közötti térben

egyértékű nátrium-, káliumionok ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  oldatokból) vannak. Jól ismert, hogy az egyértékű kationokat tartalmazó montmorillonit d(001) bázislaptávolsága kisebb, mint a kétértékű kationokat tartalmazó montmorillonit. Ez megmagyarázhatja a bázislap csökkenést a szorpció után. A deszorpció után a d(001) bázislaptávolság növekedését figyeltük meg. Ez a növekedés azonban kisebb, mint a La-bentonit d(001) bázislaptávolsága a szorpció előtt, és ezzel egyidejűleg körülbelül 98% foszfátion ( $8,7 \times 10^{-5}$  mol/g) és kb. 55% ( $2,43 \times 10^{-5}$  mol/g) arzenition marad a bentoniton. A 22. ábrán a d(001) bázislaptávolságot piros vonallal jelöltem, az arzenition szorpció során szélesebb a d(001) bázislaptávolság (22. ábra), melynek oka az, hogy az arzenition nagyobb, mint a foszfátion. A 13. táblázatban a Ca- és a módosított bentonitok d(001) bázislaptávolság értékeinek eltérése abból adódik, hogy a két anion szorpció mintáit egy év eltéréssel más évszakban mértük, amikor a környezet nedvességtartalma különböző, ami a montmorillonit duzzadási hajlama miatt befolyásolja a d(001) bázislaptávolságot.

A 14. táblázat és 23. ábra az Ag-montmorillonit d(001) bázislaptávolságának eredményeit mutatja be.



23. ábra: Az Ag-bentonit XRD röntgendiffraktogramja szorpció előtt és után KI és NaI oldat jelenlétében; az y tengely egysége tetszőleges egység (au) (sm-szmektit, cr-krisztobalit, q-kvarc, i-jódargirit)

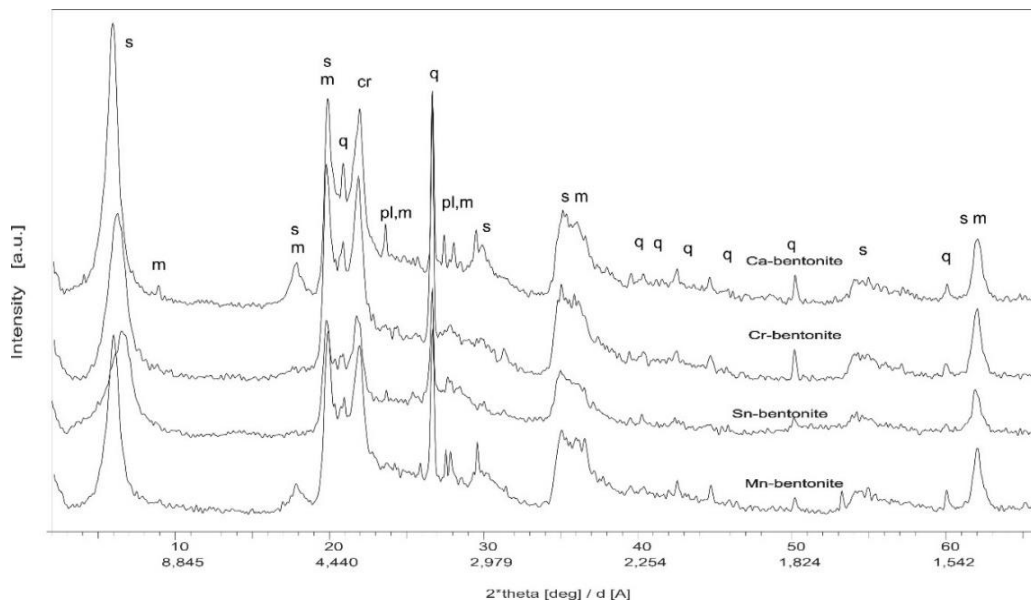
14. táblázat: Az Ag-montmorillonit KI-oldatból ( $c_e=1,06 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, a jódionok szorbált mennyisége kb.  $2,3 \times 10^{-4}$  mol/g) és NaI-oldatból ( $c_e= 2,4 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, a jodidionok szorbált mennyisége kb.  $3,2 \times 10^{-4}$  mol/g) történő szorpciója után kapott d(001)bazálistávolsága

	Ca-bentonit	Ag-bentonit
d(001) bazáslaptávolság (nm)	1,5092	1,488

jodidionok KI-oldatból történő szorpciója utáni bázislaptávolság (nm)	1,4120
jodidionok NaI-oldatból történő szorpciója utáni bázislaptávolság (nm)	1,5235

A 14. táblázatban a KI- és NaI- oldatokkal történő szorpciók eredményei is megtalálhatók. KI és NaI oldatok kezdeti koncentrációja  $5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> volt. A Ca<sup>2+</sup>-Ag<sup>+</sup> ioncserét követően a montmorillonit d(001) bázislaptávolságának csökkenése (1,488 nm) figyelhető meg, amely bizonyítja a monovalens Ag<sup>+</sup> kation ioncseréjét, mivel a monovalens montmorillonit d(001) bázislaptávolsága kisebb, mint a kétértékű kalciumionokat tartalmazó montmorillonité. A KI-oldatból történő jodid-szorpció eredményeként a montmorillonit d(001) bázislaptávolsága 1,412 nm-re csökkent; és 1,5235 nm-re nőtt a jodidionok NaI-oldatból történő szorpciója után. A diffraktogramok (23. ábra) a jódargirit (AgI) jelenlétét mutatják.

A Mn-, Cr- és Sn- bentonitok módosítását követően a bentonitok szerkezetét röntgendiffrakcióval vizsgáltuk, és összehasonlítottuk a kezdeti Ca-bentonittal. A diffraktogramok (24. ábra) alapján megállapítható, hogy a módosított bentonitok szerkezete nem sérült, ugyanazok a csúcsok vannak jelen és a kationcsere valószínűleg sikeres volt. A 15. táblázat azt mutatja, hogy a módosítást követően a montmorillonitok d(001) bázislaptávolsága csökkent, mivel a fémionok ionsugara kisebb, mint a kalciumion ionsugara. A Mn-bentonit bázislaptávolságának értéke megegyezik a Ca-bentonit értékével, mivel nincs nagy különbség az ionsugarukban és a Ca<sup>2+</sup> és Mn<sup>2+</sup> kétértékű ionok, így azonos számú vízmolekulát koordinálnak.



24. ábra: Ca- és módosított Mn-, Cr-, Sn-montmorillonitok röntgendiffraktoqramja; az y tengely egysége tetszőleges egység (a.u.) (m-csillám, pl-plagiokláz, s-szmektit, cr-krisztobalit, q-kvarc)

15. táblázat: A Ca-, Mn-, Cr-, Sn-bentonitok d(001) bázislap távolsága

	Ca-bentonit	Mn-bentonit	Cr-bentonit	Sn-bentonit
d(001)bázislap távolság (nm)	1,477	1,477	1,412	1,351
kristályos ionsugarak (nm)	Ca	Mn	Cr	Sn
(Pauling,1960)	1	0,8	0,755	0,69

## 5 Összefoglalás

Kutatásom célja a környezetszennyező anionok és hosszú felezési idejű izotópok megkötése módosított agyagközeteken. E célból La-, Ce-, Y-, Fe(III)-, Ag-, Mn-, Cr-, Sn-bentonitokat állítottam elő. A sikeres kationcserét röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával és röntgendiffrakcióval is igazoltam. A foszfát- és arzenition szorpcióját ritkaföldfémionokkal és vas(III)-ionokkal módosított bentonitokon tanulmányoztam. Kinetikai vizsgálatokat végeztem, melyek során meghatároztam a sebességi állandókat és a szorpció aktiválási energiáját. A foszfát- szorpció aktiválási energiája a RFF-bentonitok esetében hasonló volt, míg a vas(III)-bentonitnál kb. fele annyi. Az arzenit- szorpció esetén számított aktiválási energiaérték magasabb volt, mint a foszfát-szorpció esetén. Feltételezhető, hogy a foszfát- és arzenit- szorpciónál a sebességmeghatározó lépés a diffúzió, mely összhangban van az aktiválási energiákban mutatkozó különbséggel.

Egyensúlyban a szorbens és az oldott foszfát-, arzenition koncentráció közötti kapcsolatot Langmuir- izotermával írtam le. Ugyanazon kísérleti körülmények között a La-, Ce- és Y-bentonitok hasonló mennyiségű foszfát- és arzenit(III)-iont tudtak megkötni. A vas(III)- bentonit, annak ellenére, hogy nagy mennyiségű aktív helyet tartalmaz, csak fele annyi foszfátot tudott megkötni, mint a La-, Ce- és Y-bentonit. A Fe-bentonit nem kötött meg mérhető mennyiségű arzenitiont. A foszfát- és arzenition esetében is az aktív helyek száma La-, Ce- és Y-bentoniton közel azonosnak adódott. Megállapítható, hogy a RFF-foszfát-bentonit komplex oldékonysága két nagyságrenddel kisebb, mint a RFF- arzenit-bentonit szorpciós komplexé.

A foszfátion megkötődésének mechanizmusa különbözik a RFF- és Fe-bentonitokon. A RFF-bentonitok esetében exoterm, a Fe-bentonit esetében

endoterm felületi kicsapódást tapasztaltunk a szorpciós komplex oldékonyságának hőmérséklet- függése alapján.

A kapott eredmények alátámasztották, hogy a vizsgált módosított bentonitok alkalmasak az élővizekben a foszfátionok koncentrációjának, illetve az ivóvizekben található arzenitionok mennyiségének csökkentésére. Továbbá elmondható, hogy a foszfát- és arzenition eltávolítására is alkalmas Ce-bentonit előállításánál használt  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  2,5-szer, míg csak a foszfátion eltávolítására használható Fe-bentonit során használt  $\text{FeCl}_3$  pedig 25-ször olcsóbb, mint a La-bentonit előállításánál használt  $\text{La}_2\text{O}_3$ , így ezek használata egy gazdaságosabb megoldást biztosít.

Deszorpciós kísérletek során megállapítottam, hogy a desztillált vízzel nem lehet a foszfátiont deszorbeálni. A vizsgált módosított bentonitok közül a La-bentonitról lehetett a legkevesebb foszfátiont deszorbeálni, míg a Fe-bentonitról a legtöbbet, de kb. 22% volt a maximálisan deszorbeálódott mennyiség. Ezzel ellentétben az arzenitionok deszorpciója során majdnem a megkötött mennyiség felét sikerült desztillált vízzel visszanyerni.

$^{36}\text{Cl}$ ,  $^{131}\text{I}$  és  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  megkötődését vizsgáltam módosított bentonitokon.  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{131}\text{I}$  -izotópok megkötődését Ag-bentoniton, a  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -izotópok, mint pertechnetátionok ( $\text{TcO}_4^-$ ) megkötődését pedig Mn-, Cr-, Sn-bentonitokon tanulmányoztam.

A jodidionok szorpciója Ag-bentoniton gyors, néhány percen belül beáll az egyensúly, így a sebességi állandót nem lehetett meghatározni az alkalmazott batch technikával.

Az egyensúlyban a jodidionok megkötését befolyásolta az inaktív jodid hordozóoldat. Az inaktív NaI koncentrációjának növelése oldható ezüst-jodid komplex képződése miatt csökkenti a szorpciót, ezt egyensúlyi modellel értelmeztük. A kémiai formák részarányát az ezüstion-jodidion,



illetve kloridion rendszerben a Visual MINTEQ kémiai egyensúlyi modell segítségével számítottuk ki. A specieszek eloszlása alapján értelmezhetőek a szorpciós adatok, azaz a szorbeált mennyiség csökkenése akkor kezdődik meg, amikor az oldható  $\text{AgI}_2$ -komplex képződése elkezdődik. A klorid szorpció esetében a jelenség ugyanúgy megfigyelhető, mint a jodid szorpciója esetén, de annak mértéke különbözik, amiért a dihalogenid-komplexek stabilitási állandója közti különbség a felelős.

Egyensúlyban az Ag-bentonit és az oldott kloridion koncentrációja közötti kapcsolatot Langmuir-izotermával írtam le. A szorbeált kloridionok mennyisége és a szorpciós komplex oldékonysága is csökkent a hőmérséklet emelkedésével, így a kloridionok szorpciója feltehetően exoterm felületi kicsapódási reakció. Vizsgáltam a fény és idő hatását az Ag-bentoniton. Megállapítottam, hogy a fény hatása elhanyagolhatónak mondható, de az Ag-bentonit öregszik az idő elteltével, kb. 600 nap alatt a jodidionok megkötése kb. a felére csökken. Hogy meddig használható az elkészített Ag-bentonit az külön mérés tárgya, további vizsgálatokat igényel.

A  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -izotópok, mint pertechneátionok megkötését vizsgáltam Mn-, Cr-, Sn- bentonitokon. A redoxpotenciál és a relatív szorpciós értékek alapján megállapítható, hogy a vizsgált szorbensek közül a Cr-, Sn-módosított bentonitokon volt a legeredményesebb a megkötés, Tc eltávolítása 100% volt 5 perc elteltével. A Mn- bentonit esetében ez az érték kevesebbnek adódott,  $\text{pH} = 5$ -nél volt a leghatékonyabb a megkötés, kb. 35%. Az előállított módosított bentonitok alkalmasak a  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -ionok gyorsabb és nagyfokú szorpciójára.

Vizsgáltam a módosított montmorillonitok  $d(001)$  bázislaptávolságát az ioncsere, szorpció és deszorpció után. A RFF-ionokkal történő kationcsere

következtében a montmorillonit d(001) bázislaptávolságának növekedése figyelhető meg, amely a háromértékű RFF kationok ioncseréjét mutatja. A szorpció után a RFF- bentonitok a montmorillonit d(001) bázislaptávolsága csökkent. A deszorpciót követően ismét a bázislaptávolság növekedése volt megfigyelhető. Az ezüstionnal való módosítást követően a montmorillonit d(001) bázislap távolságának csökkenése volt megfigyelhető, ezzel is bizonyítva a kationcserét. A szorpciót követően pedig a bázislap növekedését figyeltem meg NaI hordozóoldat mellett. Továbbá az XRD diffraktogramok a jódagirit (AgI) jelenlétét mutatták.

Az XRD diffraktogramok alapján megállapítottam továbbá, hogy a Mn-, Cr- és Sn- ionokkal módosított bentonitok szerkezete nem sérült, ugyanazok a csúcsok vannak jelen és a kationcsere valószínűleg sikeres volt.

Összességében elmondható, hogy eredményeimmel megakadályozhatók, hogy a nem kívánt szennyezőanyagok kijussanak a természetbe.

## 6 Summary

The aim of my work was to sorb anionic pollutants and long-lived isotopes on modified bentonite clay. For this purpose La-, Ce-, Y-, Fe(III)-, Ag-, Mn(II)-, Cr(III)-, Sn(II)-bentonites were prepared. The successful cation exchange was confirmed by X-ray fluorescence spectroscopy and X-ray diffraction.

The sorption of phosphate and arsenite ions was studied on bentonites modified with REE ions and Fe(III) ions. Kinetic studies were carried out to determine the rate constants and the activation energy. The activation energy of phosphate sorption was similar for REE bentonites, whereas for iron(III) bentonite it was ca. half as much. The activation energy for arsenite sorption was higher than for phosphate sorption. It is assumed that diffusion is the rate-determining step in phosphate and arsenite sorption, which is consistent with the difference in activation energies.

The equilibrium relationship between the sorbed and the dissolved phosphate and arsenic concentration was described by Langmuir isotherm. Under the same experimental conditions, La-, Ce- and Y- bentonites were able to sorb similar amounts of phosphate and arsenite(III) ions. Iron(III)-bentonite, despite its high content of active sites, could only bind half as much phosphate as REE-bentonites. Fe-bentonite did not sorb measurable amounts of arsenic. The number of active sites on the La-, Ce- and Y- bentonites was also nearly the same in the case of phosphate and arsenite ions. It can be concluded that the solubility of the REE-phosphate-bentonite complex is two orders of magnitude lower than that of the REE-arsenite-bentonite sorption complex.

The mechanism of phosphate ion sorption is different in the case of REE- and Fe-bentonites. Exothermic surface precipitation was observed for REE-bentonites and endothermic for Fe-bentonite.

These results confirmed that the modified bentonites studied are capable of reducing the concentration of phosphate ions in living waters and the amount of arsenic in drinking water. In addition, the,  $Ce_2O_3$  used in the production of Ce-bentonite to remove phosphate and arsenite ions is 2.5 times cheaper, while the  $FeCl_3$  used in the production of Fe-bentonite for the removal of phosphate ions is 25 times cheaper than the  $La_2O_3$  used in the production of La-bentonite used, thus using them provides a more economical solution

During desorption experiments it was found that the phosphate ion can not be desorbed with distilled water. Among the modified bentonites tested, the least amount of phosphate ion was desorbed from La-bentonite, while most phosphate ions could be desorbed from Fe-bentonite, the maximum amount desorbed was 22%. In contrast, during desorption of arsenite ions, almost half of the sorbed amount was desorbed with distilled water.

The sorption of  $^{36}Cl$ ,  $^{131}I$  isotopes was investigated on Ag-bentonite, while the sorption of  $^{99m}Tc$  isotopes as pertechnetate ions ( $TcO_4^-$ ) was studied on Mn-, Cr-, Sn-bentonites.

The sorption of iodide ions on Ag-bentonite is rapid and the equilibrium is reached within a few minutes so the rate constant could not be determined by the batch technique.

In the case of iodide ion, the sorption was influenced by iodide carrier solution. Increasing the concentration of the inactive iodide ion reduces the sorption due to the formation of a soluble silver diiodide complex. The proportion of chemical forms in the silver ion- iodide ion or chloride ion system was calculated using the Visual MINTEQ chemical equilibrium model. The distribution of species can interpret the sorption data, the decrease in sorbed amount begins when soluble  $AgI_2^-$  complex formation begins. In the case of chloride sorption, the phenomenon is the same as in the case of the iodide

sorption. However the sorption quantity differs, for which the difference in the stability constant of the dihalogenide complexes is responsible. The equilibrium relationship between Ag-bentonite and dissolved chloride ion concentration was described with Langmuir isotherm. Both the amount of sorbed chloride ions and the solubility of the sorption complex decreases as the temperature increases, thus the sorption of chloride ions is an exothermic surface precipitation reaction.

The effect of light and aging on Ag-bentonite was examined. It was found that the the effect of light is negligible, but Ag-bentonite ages with time. In 600 days the sorption of iodide ions decreases to the half. The duration of the use of the prepared Ag-bentonite requires further investigation.

The sorption of  $^{99m}\text{Tc}$ -isotopes as pertechnetate ions was investigated on Mn-, Cr-, Sn- bentonites. On the basis of the redox potential and the relative sorption values, it can be stated that the Cr-, Sn-modified bentonites showed the most effective sorption, the removal of Tc was 100% after 5 minutes. In the case of Mn-bentonite this value was lower, the sorption was the most effective at pH = 5, cca. 35%. The modified bentonites can sorb  $^{99m}\text{Tc}$  ions fast and in a high degree.

The d(001) basal spacing of the modified montmorillonites after ion exchange, sorption and desorption was investigated. As a result of cation exchange with REE ions, an increase in the basal spacing of montmorillonite was observed, which shows the ion exchange of trivalent REE cations. After sorption, the d(001) basal spacing decreased. After desorption, an increase in basal spacing was observed again. After the silver ion modification, a decrease in the d(001) basal spacing was observed, thus proving the cation exchange. After sorption,

an increase in basal spacing was observed with NaI carrier solution. Furthermore, the XRD diffractograms showed the presence of iodargyrite (AgI).

Based on the XRD diffractograms, the structure of the bentonites modified by Mn, Cr and Sn ions was not damaged, the same peaks were present and the cation exchange was probably successful.

As a conclusion, my results help to prevent undesirable contaminants from escaping in nature.

## Irodalomjegyzék

Adebowale K.O., Unuabonah I.E., Olu-Owolabi B.I. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin, *Applied Clay Science*, (2005) 29(2), pp. 145–148.

Akhurst D., Jones D.B., McConchie D.M., The application of sediment capping agents on phosphorus speciation and mobility in a sub-tropical dunal lake, *Marine and Freshwater Research* (2004) 55, 715-725.

Asmussen R.M., Neeway J.J., Lawter A.R., Wilson A., Qafoku N.P., Silver-based getters for I-129 removal from low-activity waste, *Radiochim. Acta* (2016) 104, 905–913

Banerjee D., Xu W., Nie Z., Johnson L.E., Coghlan C., Sushko M.L., Kim D., Schweiger M.J., Kruger A.A., Doonan C.J., Thallapally P.K., Zirconium-Based Metal-Organic Framework for Removal of Perrhenate from Water *Inorganic Chemistry* (2016) 55 (17), 8241–3.

Basu T., Ghosh U.C., Arsenic(III) removal performances in the absence / presence of groundwater occurring ions of agglomerated Fe(III)–Al(III) mixed oxide nanoparticles, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2011) 17(5-6), pp. 834–844, 2011.

Bedelean H., Măicăneanu A., Burcă A., Stanca M., Removal of heavy metal ions from wastewaters using natural clays. *Clay Minerals* (2010) 44, 487-495.

Bentley H.W., Phillips F.M., Davis S.N., Chlorine-36 in the terrestrial environment. In: Fritz P, Fontes JC, eds. *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1986, 427-480.

Bird J.R., Davie R.F., Chivas A.R., Fifield L.K., Ophel T.R., <sup>36</sup>C1 production and distribution in Australia. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* (1991) 84, 299-307.

Boelee N.C., Temmink H., Janssen M., Buisman C.J.N., Wijffels R.H., Nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater effluent using microalgal biofilms, *Water Research* (2011) 45(18), 5925-5933.

Borho M., Wilderer P., Optimized removal of arsenate(III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step, *Water Science and Technology* (1996) 34 (9), 25-3134.

- Bors J., Dultz S., Gorny A., Sorption of iodide, cesium and strontium on organophilic bentonite. *Radiochimica. Acta* (1998) 82, 269–274.
- Bors J., Dultz S., Riebe B., Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides I. Adsorption of ionic fission products. *Applied Clay Science* (2000) 16, 1–13.
- Bors J., Gorny A., Dultz S., Some factors affecting the interactions of organophilic clay-minerals with radioiodine. *Radiochim. Acta* (1994) 66–67.
- Bors J., Sorption of radioiodine in organo-clays and organo-soils. *Radiochimica Acta* (1990) 51, 139–143.
- Buesseler K.O., Jayne S.R., Fisher N.S., Rypina I.I., Baumann H., Baumann Z., Breier C.F., Douglass E.M., George J., Macdonald A.M., Fukushima-derived radionuclides in the ocean and biota off Japan, *Proceedings of the National Academy of Science* (2012) 109(16), 5984–5988.
- Carabante I., Grahn M., Holmgren A., Hedlund J. In situ ATR–FTIR studies on the competitive adsorption of arsenate and phosphate on ferrihydrite, *Journal of Colloid and Interface Science*. (2010) 351, 523–531.
- Chapman K.W., Chupas P.J., Nenoff T.M., Radioactive iodine capture in silver-containing mordenites through nanoscale silver iodide formation. *Journal of the American Chemical Society* (2010) 132, 8897–8899.
- Chebbi M., Azambre B., Cantrel L., Koch A., A combined DRIFTS and DR-UV-Vis spectroscopic in situ study on the trapping of CH<sub>3</sub>I by silver-exchanged faujasite zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C* (2016) 120, 18694–18706
- Chen J, Veltkamp A.C. Pertechetate removal by macroporous polymer impregnated with 2-nitrophenil octyl ether (NPOE). *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2002) 20(4-5), 515–524.
- Chen N., Feng C., Zhang Z., Liu R., Gao Y., Li M., Sugiura N., Preparation and characterization of lanthanum(III) loaded granular ceramic for phosphorus adsorption from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2012) 43 783–789
- Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., Hirotsu T., Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science* (2006) 297, 426–433.



Conley D.J., Paerl H.W., Howarth R.W., Boesch D.F., Seitzinger S.P., Havens K.E., Lancelot C., Likens G.E., Controlling eutrophication by reducing both nitrogen and phosphorus. *Science* (2009) 323, 1014-1015.

Correll D.L., The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review. *Journal of Environmental Quality* (1998) 27 (2), 261–266.

Dai J.L., Zhang M., Zhu Y.G., Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils, *Environment International*, (2004) 30(4) 525–530.

Daňo M., Viglašová E., Galamboš M., Sorption behavior of pertechnetate on oxidized and reduced surface of activated carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2017) 314, 2219–2227

Decamp C., Happel S, Utilization of a mixed-bed column for the removal of iodine from radioactive process waste solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2013) 298, 763–767

Delaney P., McManamon C., Hanrahan J. P., Copley M. P., Holmes J. D., Morris M. A., Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials* (2011) 185, 382–391.

Devivier K., Devol-Brown I., Savoye S., Study of iodide sorption to the argillite of Tournemire in alkaline media, *Applied Clay Science* (2004) 26 (1-4) 171–179

Dixit S., Hering J.G., Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility", *Environmental Science & Technology* (2003) 37(18), 4182–4189.

Douglas G.B. United States Patent 6350383 B1: Remediation Material and Remediation Process for Sediments, Assignee: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Australian Capitol Territory, Australia, 2002.

Douglas G.B., Robb M.S., Coad D.N., Ford P.W.. A review of solid phase adsorbents for the removal of phosphorous from natural and wastewaters. In: Valsami-Jones E. (Ed.), *Phosphorous in Environmental Technology: Principles and Applications*. WA, (2004) 291–320.

Egemose S., Reitzel K., Andersen F.O., Flindt M.R., Chemical lake restoration products: sediment stability and phosphorus dynamics. *Environmental Science and Technology* (2010) 44, 985-991.

- Erdey-Grúz T., A fizikai kémia alapjai, Műszaki Könyvkiadó Budapest, 1972
- Faghihian H., Maragheh, M.G., Malekpour A., Adsorption of radioactive iodide by natural zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2002) 254, 545–550.
- Feng CP, Sugiura N, Shimada S, Maekawa T. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. *Journal of Hazardous Materials* (2003) 103(1–2) 65–78.
- Filep Gy., Füleky Gy., Stefanovits P., Talajtan, Mezőgazda Kiadó Kft, 2010
- Filep György, Talajkémia, Akadémiai Kiadó, (1988) 64-82.
- Firsching F.H., Brune S.N. Solubility Products of the Trivalent Rare- Earth Phosphates. *Journal of Chemical and Engineering Data*. (1991) 36, 93-95.
- Gammons C.H., Yu Y., The stability of aqueous silver bromide and iodide complexes at 25-300°C: Experiments, theory and geologic applications, *Chemical Geology* (1997) 137(1) 155-173.
- Genz A., Kornmüller A., Jekel M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. *Water Research*. (2004) 38, 3523–3530.
- Georgantas D. A., Grigoropoulou H. P. Phosphorus removal from synthetic and municipal wastewater using spent alum sludge. *Water Science and Technology*. (2005) 52, 525–532.
- Geurts J.J.M., Van de Wouw P.A.G., Smolders A.J.P., Roelofs J.G.M., Lamers L.P.M., Ecological restoration on former agricultural soils: feasibility of in situ phosphate fixation as an alternative to top soil removal. *Ecological Engineering* (2011) 37, 1620-1629.
- Ghosh M.M., Yuan J.R., Adsorption of inorganic arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides *Environmental Progress* (1987) 6, 150–157.
- Gibbs M., Hickey C.W., Özkundakci D. Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for managing internal phosphorus loads in lakes: sediment incubations. *Hydrobiologia*. (2011) 658, 253-275.
- Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z. Enhanced Arsenic Removal by Hydrothermally Treated Nanocrystalline Mg / Al Layered Double Hydroxide

with Nitrate Intercalation, *Environmental Science & Technology*, (2009) 43(7), 2537–2543.

Goscianska J., Ptaszkowska-Koniarz M., Frankowski M., Franus M., Panek R., Franus W., Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash *Journal of Colloid and Interface Science* 513 (2018) 72–81

Goswami A., Raul P. K., Purkait M. K. Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design*, (2012). 90(9), 1387–1396.

Gu Z., Fang J., Deng, B. Preparation and Evaluation of GAC-Based Iron-Containing Adsorbents for Arsenic Removal, *Environmental Science & Technology*, (2005) 39(10), 3833–3843.

Gupta K., Maity A., Ghosh U.C. Manganese associated nanoparticles agglomerate of iron(III) oxide: Synthesis, characterization and arsenic(III) sorption behavior with mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, (2010) 184(1-3), 832–842.

Haghseresht F., Wang S., Do D.D. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Applied Clay Science*.(2009) 46, 369–375.

Haghseresht F., Wang S., Do D.D., A novel lanthanum-modified bentonite, phoslock, for phosphate removal from wastewaters, *Applied Clay Science* 46 (2009) 369–375.

Hamárová A., Roskopfová O., Characterization of Sn-Apatites and  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  anions removal from aqueous solutions, *Acta Chimica Slovenica* (2018) 11(1), 68-73.

Haron M.J., Masdan S.A., Hussein M.Z., Zainal Z., Kassim A. Kinetics and thermodynamic for sorption of arsenate by Lanthanum-exchanged zeolite, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, (2007) 11(1), 219–228.

He Z., Tian S., Ning P., Adsorption of arsenate and arsenite from aqueous solutions by cerium-loaded cation exchange resin, *Journal of Rare Earths*, (2012) 30(6), 563–572.

Hercigonja R.V., Vranješ-Djurić S.D., Mirković M.D., Marković B.M., Maksin D.D., Marković B.N., Nastasović A.B., Technetium removal from the aqueous solution using zeolites A and Y containing transition metal ions  $\text{Co}^{2+}$

and  $Zn^{2+}$ . *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2018) 317(1), 215–225.

Hickey C.W., Gibbs M.M., Lake sediment phosphorus release management e decision support and risk assessment framework. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* (2009) 43, 819-854.

Hongshao Z., Stanforth R., Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite. *Environmental Science & Technology*, (2001), 35(24), 4753–4757.

Hoskins J.S., Tanju K., Serkiz S.M., Removal and sequestration of iodide using silver-impregnated activated carbon, *Environmental Science & Technology*, (2002) 36, 784–789.

Hu B., Luo H., Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide, *Applied Surface Science*, (2010) 257(3), 769–775.

Hu Q., Zhao P., Moran J.E., Seaman J.C., Sorption and transport of iodine species in sediments from the Savannah River and Hanford Sites, *Journal of Contaminant Hydrology* (2005) 78(3), 185–205

Hug S.J. Canonica L., Wegelin M., Gechter D., Von Gunten U., *Environmental Science & Technology* (2001) 35, 2114.

Ikeda Y., Sazarashi M., Tsuji M., Seki R., Yoshikawa H., Adsorption of I- ion on cinnabar form I-129 waste management. *Radiochimica Acta* (1994) 65, 195–198

Jain C.K., Ali I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques, *Water Research*, (2000) 34(17), 4304–4312.

Jaisi DP, Dong H, Plymale AE, Fredrickson JK, Zachara JM, Heald S, Liu C (2009) Reduction and long-term immobilization of technetium by Fe(II) associated with clay mineral nontronite. *Chem Geol* 264:127–138 4.

Jarvie H.P., Neal C., Withers P.J.A., Sewage-effluent phosphorus: a greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus? *Science of the Total Environment*, (2006) 360, 246–253.

Jedináková-Křížová V., Zeman J., Vinšová H., Hanslík E. Bentonite stability, speciation and migration behaviour of some critical radionuclides. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2010) 286, 719–727.

Kaltreider R.C., Davis A.M., Lariviere, J.P., Hamilton, J.W. Arsenic Alters the Function of the Glucocorticoid Receptor as a Transcription Factor, *Environmental Health Perspectives*, (2001) 109(3), 245–251.

Karaca S., Gürses A., Ejder M., Acikyildiz M., Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcined dolomite. *Journal of Hazardous Materials*, (2006) 128, 273–279..

Karapinar N., Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* (2009) 170, 1186–1191.

Kikuchi M., Kitamura M., Yusa H., Horiuchi S., Removal of radioactive methyl iodide by silver impregnated alumina and zeolite, *Nuclear Engineering and Design* (1978) 47, 283–287.

Kim L.H., Choi E., Stenstrom M.K., Sediment characteristics, phosphorus types and phosphorus release rates between river and lake sediments, *Chemosphere* (2003) 50(1), 53–61.

Kim Y., Kim C., Choi I., Rengaraj S., Yi J. Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method, *Environmental Science & Technology*, (2004) 38(3), 924–931.

Kinly D., Chernobyl's legacy: Health, environmental and socio-economic impacts and recommendations to the Governments of Belarus, the Russian Federation and Ukraine. *The Chernobyl Forum*, 2005.

Klug H.P. Alexander L.E., X-Ray diffraction procedure. Wiley-Interscience, New York, (1954) Ch.9.

Kodama H., Bismuth lead compound, US Patent 5720883 (1998).

Kodama H., The removal and solidification of radioactive iodide-ions using a new inorganic anion-exchanger, in: Dyer A., Hudson M.J., Williams P.A. (Eds.), Presented at International Conference on Ion-Exchange Processes (ION-EX 93), Wrexham, Wales, April 04–07, *Progress in Ion Exchange Advances and Applications* (1993) 122 55–62

Komlósi A., Kuzmann E., Nagy N.M., Homonnay Z., Kubuki S., Kónya J. Interlayer incorporation of iron into Na-bentonite via treatment with FeCl<sub>3</sub> in acetone. *Clays and Clay Minerals*. (2007) 55, 91-97.

Kónya J., Nagy M.N., Isotherm equation of sorption of electrolyte solutions on solids: how to do heterogeneous surface from homogeneous one?, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* (2009) 53(2).

Kónya J., Nagy M.N., Misleading information on homogeneity and heterogeneity obtained from sorption isotherms *Adsorption* (2013) 19, 701–707

Kovács E.M., Erdélyiné Baradács E., Kónya P., Kovács-Pálffy P., Harangi S., Kuzmann E., Kónya J., Nagy N. M. Preparation and structure's analyses of lanthanide (Ln)-exchanged bentonites, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2017) 522, 287–294.

Krumhansl J.L., Nenoff T.M., Hydrotalcite-like layered bismuthiodineoxides as waste forms. *Applied Geochemistry* (2011) 26, 57-64.

Kumar S., Rawat N., Kar A.S., Tomar B.S., Manchanda V.K., Effect of humic acid on sorption of technetium by alumina, *Journal of Hazardous Materials* (2011) 192, 1040–1045

Kuroki V., Bosco G.E., Fadini P.S., Mozeto A.A., Cestari A.R., Carvalho W.A., Use of a La(III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media, *Journal of Hazardous Materials* (2014) 274, 124–131

Kuzawa K., Jung Y.J., Kiso Y., Yamada T., Nagaj M., Lee T.G., Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as and adsorbent, *Chemosphere* (2006) 62, 45–52.

Kuzmann E., Garg V.K., Singh H., de Oliveira A.C., Pati S.S., Homonnay Z., Rudolf M., Molnár Á.M., Kovács E.M., Baranyai E., Kubuki S., Nagy N.M., Kónya, J., Mössbauer study of pH dependence of iron-intercalation in montmorillonite, *Hyperfine Interactions*, (2016a) 237(106), 1–6.

Kuzmann E., Singh L.H., Garg V.K., de Oliveira A.C., Kovács E.M., Molnár Á.M., Homonnay Z., Kónya P., Nagy N.M., Kónya J. Mössbauer study of the effect of rare earth substitution into montmorillonite, *Hyperfine Interactions*, (2016b) 237(2), 1–8.

- Lagergren S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar (1898); 24(4) 1–39.
- Lamers L.P.M., Tomassen H.B.M., Roelof J.G.M., Sulfate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands, *Environmental and Science Technology* (1998) 32, 199–205.
- Langer M., Vaananen J., Boulestreau M., Mieke U., Bourdon C., Lesjean B., Advanced phosphorus removal via coagulation, flocculation and microsieve filtration in tertiary treatment. *Water Science & Technology*, (2017) 75(12), 2875-2882.
- Langmuir I., The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, (1918) 40, 1361–1382.
- Larsen I.L., Stetar E.A., Glass, K.D., In-house screening for radioactive sludge at a municipal wastewater treatment plant. *Radiat Protect Manage* (1995) 12(41) 29
- Lefevre G., Alnot M., Ehrhardt J.J., Bessiere J., Uptake of iodide by a mixture of metallic copper and cupric compounds, *Environmental Science & Technology*. (1999) 33, 1732–1737.
- Lefevre G., Walcarius A., Ehrhardt J.J., Bessiere J., Sorption of iodide on cuprite (Cu<sub>2</sub>O). *Langmuir* (2000) 16, 4519–4527.
- Lefevre G., Bessiere J., Ehrhardt J.J., Walcarius A.. Immobilization of iodide on copper(I) sulfide minerals. *Journal of Environmental Radioactivity*, (2003) 70, 73-83.
- Lenell B.A., Arai Y. Perrhenate sorption kinetics in zerovalent iron in high pH and nitrate media, *Journal of Hazardous Materials* (2017) 321, 335– 343.
- Lenoble V., Bouras O., Deluchat V., Serpaud B., Bollinger J.-C. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2002) 255(1), 52–58.
- Leo C.P., Chai W.K., Mohammad A.W., Qi Y., Hoedley A.F.A., Chai S.P.. Phosphorus removal using nanofiltration membranes, *Water Science and Technology*, (2011) 64(1), 199–205.
- Lettinga G., Radioactivity and water supplies. Diss. Technische Hogeschool, Delft. (1972), 281–304.

Li W., Harrington R., Tang Y., Kubicki J.D., Aryanpour M., Reeder R.J., Parise J.B., Phillips B.L., Differential Pair Distribution Function Study of the Structure of Arsenate Adsorbed on Nanocrystalline  $\gamma$ -Alumina, *Environmental Science & Technology*, (2011) 45(22), 9687–9692.

Lin T.F., Wu J.K., Adsorption of Arsenite and Arsenate within Activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics, *Water Research*, (2001) 35(8), 2049–2057.

Liu Y., Gu P., Jia L., Zhang G., An investigation into the use of cuprous chloride for the removal of radioactive iodide from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* (2016) 302, 82–89.

Luengo C., Puccia V., Avena M. Arsenate adsorption and desorption kinetics on a Fe(III)-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, (2011) 186(2-3), 1713–1719.

Luther S., Borgfeld N., Kim J., Parsons J.G. Removal of arsenic from aqueous solution: A study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials, *Microchemical Journal*, (2012) 101, 30–36.

Lürling M., Faassen E.J., Controlling toxic cyanobacteria: effects of dredging and phosphorus-binding clay on cyanobacteria and microcystins. *Water Research* (2012) 46, 1447-1459.

Lürling M., Tolman Y., Effects of lanthanum and lanthanum-modified clay on growth, survival and reproduction of *Daphnia magna*. *Water Research* (2010) 44, 309-319.

MacLean L.C., Martinez R.E., Fowle D.A., Experimental studies of bacteria–iodide adsorption interactions. *Chemical Geology* (2004) 212, 229–238.

Manning B.A., Goldberg S. Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the Clay Mineral–Water Interface, *Environmental Science & Technology*, (1997) 31(7), 2005–2011.

Manohar D.M., Noeline B.F., Anirudhan T.S., Removal of Vanadium(IV) from Aqueous Solutions by Adsorption Process with Aluminum-Pillared Bentonite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2005) 44(17), 6676–6684.

Mattigod S.V., Serne R.J., Fryxell G.E., Selection and Testing of “Getters” for Adsorption of Iodine-129 and Technetium-99: a Review PNNL-14208. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, 2003



Meacher D.M., Menzel D.B., Dillencourt M.D., Bic L.F., Schoof R.A., Yost L.J., Eickhoff J.C., Farr C.H. Estimation of Multimedia Inorganic Arsenic Intake in the U.S. Population, Human and Ecological Risk Assessment, (2002) 8(7), 1697–1721.

Meis S., Spears B.M., Maberly S.C., O'Malley M.B., Perkins R.G., Sediment amendment with Phoslock(R) in Clatto Reservoir (Dundee, UK): investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractions. Journal of Environmental Management (2012) 93, 185-193.

Melnyk P.B., Norman J.D., Wasserlauf M., Lanthanum precipitation. Alternative method for removing phosphates from waste water, in Proceedings of the 11th International Rare Earths Conference (1974) 4–13.

Meng X., Bang S., Korfiatis G.P., Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. Water Research, (2000) 34(4), 1255-1261.

Milutinović-Nikolić A., Maksin D., Jović-Jovičić N., Mirković M., Stanković D., Mojović Z., Banković P. Removal of <sup>99</sup>Tc(VII) by organo-modified bentonite. Applied Clay Science (2014) 95, 294–302.

Mnasri N., Charnay C., de Menorval, L.C., Moussaoui Y., Elaloui E., Zajac J., Silver nanoparticle-containing submicron-in-size mesoporous silica-based systems for iodine entrapment and immobilization from gas phase. Microporous and Mesoporous Materials (2014) 196, 305–313.

Murphy J., Riley J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Current Contents/Agriculture Biology & Environmental Sciences. (1986) 12, 16-16.

Nagata T., Fukushi K., Takahashi Y., Prediction of iodide adsorption on oxides by surface complexation modeling with spectroscopic confirmation, Journal of Colloid and Interface Science (2009) 332(2), 309–316.

Nagy N.M. Kónya J., Interfacial Chemistry of Rocks and Soils., CRC Press, Taylor and Francis Group, New York, USA, 2009, 83-117

Nagy N.M., Kónya J., Izotópia jegyzet a magkémia és radiokémia oktatásához II. rész DEENK Kossuth Egyetemi Kiadó (2008.) 28-35.

Nash C., Musall B., Morse M., McCabe D. Characterization of SuperLig 639 Rhenium and Technetium Resin with Batch Contact and Column Tests, Separation Science and Technology (2015) 50(18), 2881–2887

Nenoff T., Krumhansl J., Gao H., Rajan A., McMahon K., Iodine Waste Form Summary Report, SAND2007-6202, Sandia National Laboratory, Albuquerque, NM. (2007)

Nenoff T.M., Rodriguez M.A., Soelberg N.R., Chapman K.W., Silvermordenite for radiologic gas capture from complex streams: dual catalytic CH<sub>3</sub>I decomposition and I confinement. *Microporous and Mesoporous Materials*. (2014) 200, 297–303

Paredes S.P., Fetter G., Bosch P., Bulbulian S., Iodine sorption by microwave irradiated hydrotalcites, *Journal of Nuclear Materials*, (2006) 359(3), 155–161.

Pauling L., *The nature of the chemical bond* 3rd Edition, Ithaca, New York, Cornell University Press (1960)

Peretyazhko T., Zachara J M., Heald S.M., Kukkadapu R.K., Liu C., Plymale A. E., Resch C.T., Reduction of Tc(VII) by Fe(II) Sorbed on Al(hydr)oxides. *Environmental Science & Technology*, (2008) 42(15), 5499–5506.

Phillips F.M., Zreda M.G., Smith S.S., Elmore D., Kubik P.W, Sharma P., Cosmogenic chlorine-36 chronology for glacial deposits at Bloody Canyon, Eastern Sierra-Nevada, *Science* (1990) 248, 1529-1532.

Pieterse N.M., Bleuten W., Jørgensen S.E., Contribution of point sources and diffuse sources to nitrogen and phosphorus loads in lowland river tributaries, *Journal of Hydrology* (2003) 271, 213–225.

Pivarčiová L., Roskopfová O., Galamboš M., Rajec P., Hudec P. Sorption of pertechnetate anions on chitosan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2015) 308(1), 93–98.

Popova N.N., Bykov L.G., Petukhova A.G., Tananaev G.I., Ershov G.B. Sorption of Tc(VII) and Am(III) by carbon materials: effect of oxidation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2013) 298, 1463–1468

Právělie R. Nuclear weapons tests and environmental consequences: a global perspective. *Ambio* (2014) 43, 729–744 2.

Ramesh A., Mohan K.R., Seshaiyah K., Chowdary N.V. Removal of beryllium from aqueous solutions by zeolite 4A and bentonite, *Separation Science and Technology*, (2002) 37(5), 1123–1134.

Recht H.L., Ghassemi M., Kleber E.V., Precipitation of phosphates from water and waste water using lanthanum salts. Proceedings of the 5th International Water Pollution Research. Pergamon, 1970, 1–17.

Reitzel K., Andersen F.Ø., Egemose S., Jensen H.S., Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water. Water Research, (2013), 47, 2787-2796

Reitzel K., Balslev K.A., Jensen H.S., The influence of lake water alkalinity and humic substances on particle dispersion and lanthanum desorption from a lanthanum modified bentonite, Water Research (2017) 125, 191-200

Reitzel K., Jensen H.S., Egemose S., pH dependent dissolution of sediment aluminum in six Danish lakes treated with aluminum, Water Research (2013) 47, 1409-1420.

Ren X., Zhang Z., Luo H., Hu B., Dang Z., Yang C., Li L. Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. Applied Clay Science, (2014) 97-98, 17–23.

Richards L.A. (ed.) Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils, United States Department of Agriculture, Washington, USA, 1957.

Robb M., Greenop B., Goss Z., Douglas G., Adeney J., Application of Phoslock, an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings, Hydrobiologia (2003) 494, 237-243.

Ross G., Haghseresht F., Cloete T.E., The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock, a phosphorus binding clay, Harmful Algae (2008) 7, 545-550.

Royer T.V., David M.B., Gentry L.E., Timing of riverine export of nitrate and phosphorus from agricultural watersheds in Illinois: implications for reducing nutrient loading to the Mississippi river, Environmental Science & Technology (2006) 40(13), 4126–4131.

Ryther J.H., Dunstan W.M., Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in the coastal marine environment, Science (1971) 171(975), 1008–1013.

Sadasivam S., Rao S.M., Characterization of silver-kaolinite (AgK): an adsorbent for long-lived I-129 species SpringerPlus, (2016) 5(1), 142.

Sajó I., Komplexometria, Szegedi Nyomda Vállalat, Szeged, 1962.

Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Salhi E., von Gunten U., Removal of bromide and iodide anions from drinking water by silver-activated carbon aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science* (2006) 300, 437–441.

Sancho M., Arnal J., Verdú G., Lora J., Villaescusa J., Ultrafiltration and reverse osmosis performance in the treatment of radioimmunoassay liquid wastes, *Desalination* (2006) 201, 207–215.

Sarri S., Misaelides P., Zamboulis D., Gaona X., Altmaier M., Geckeis H. Rhenium(VII) and technetium(VII) separation from aqueous solutions using a polyethylenimine-epichlorohydrin resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2016) 307(1), 681–689.

Sava D. F., Rodriguez M.A., Chapman K.W., Chupas P.J., Greathouse J.A., Crozier P.S., Nenoff T.M., *Journal of the American Chemical Society*, (2011) 133, 12398

Schwochau K, *Technetium Chemistry and Radiopharmaceutical Applications*, Wiley-VCH, 2007.

Sedlak R.I., *Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice*. CRC press, (1991).

Sen T.K., Gomez D. Adsorption of zinc ( $Zn^{2+}$ ) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination* (2011) 267, 286–294.

Shakira K., Ghoneimya H.F., Hennawy I.T., Elkafrawy A.F., Beheira S.G. E., Refaata M., Simultaneous removal of chromotrope 2B and radionuclides from mixed radioactive process wastewater using organo-bentonite. *European Journal of Chemistry*, (2011) 2, 83–93.

Sheng G., Tang Y., Linghu W., Wang L., Li J., Li H., Wang X., Huang Y. Enhanced immobilization of  $ReO_4^-$  by nanoscale zerovalent iron supported on layered double hydroxide via an advanced XAFS approach: implications for  $TcO_4^-$  sequestration. *Applied Catalysis B: Environmental* (2016) 192, 268–276.

Sheppard G.P., Hriljac J.A., Maddrell E.R., Hyatt N.C., Silver zeolites: iodide occlusion and conversion to sodalite – a potential  $^{129}I$  waste form? In *Proceedings of Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIX*. eds. P Van Iseghem, (2006) 932, 775–82, Materials Research Society, Warrendale, PA.

Sheppard S.C., Johnson L.H., Godwin B.W., Tait J.C., Wuschke D.M., Davison C.C., Chlorine-36 in nuclear waste disposal.1- Assessment results for used fuel with comparison to I-129 and C-14. *Waste Management* (1996) 16, 607-614.

Shin E.W., Han J.S., Jang M., Min S.H., Park J.K., Rowell R.M., Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents, *Environmental Science & Technology* (2004) 38912-917.

Sibrell P.L., Montgomery G.A., Ritenour K.L., Tucker T.W., Removal of phosphorus from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge, *Water Research* (2009) 43(8), 2240-2250.

Sinha P.K., Lal K.B., Ahmed J., Removal of radioiodine from liquid effluents, *Waste Management* (1997) 17, 33-37.

Smith V.H., Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems: a global problem, *Environmental Science and Pollution Research* (2003) 10, 1-14.

Smith V.H., Schindler D.W., Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution* (2009) 24, 201-207.

Steinberg S.M., Schmett G.T., Kimble G., Emerson D.W., Turner M.F., Rudin M., Immobilization of fission iodine by reaction with insoluble natural organic matter, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2008) 277, 175-183.

Stepinski D.C., Vandegrift G.F., Shkrob I.A., Wishart J.F., Kerr K., Dietz M.L., Qadah D.T.D., Garvey S.L., Extraction of Tetra-Oxo Anions into a Hydrophobic, Ionic Liquid-Based Solvent without Concomitant Ion Exchange, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2010) 49, 5863-5868.

Subramanian K.S., Viraragavan T., Phommavong T., Tanjore S., *Water Quality Research Journal of Canada* (1997) 32, 551.

Sutcliffe D.W., Jones J.G. *Eutrophication Research and Application to Water Supply*. Freshwater Biological Association, Ambleside, London, UK, (1992), 4-29

Szczepaniak W., Kościelna H., Specific adsorption of halogen anions on hydrous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Analytica Chimica Acta* (2002) 470(2) 263-276.

Tachibana Y., Nogami M., Nomura M., Suzuki T., Simultaneous removal of various iodine species in aqueous solutions of high salt concentrations using novel functional adsorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2015) 307, 1911–1918.

Tanada S., Kabayama M., Kawasaki N., Sakiyama T., Nakamura T., Araki M., Tamura T., Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science* (2003) 257, 135–140

Theiss F.L., Ayoko G.A., Frost R.L., Iodide removal using LDH technology, *Chemical Engineering Journal* (2016a) 296, 300–309.

Theiss F.L., Ayoko G.A., Frost R.L., Leaching of iodide ( $I^-$ ) and iodate ( $IO_3^-$ ) anions from synthetic layered double hydroxide materials, *Journal of Colloid and Interface Science* (2016b) 478, 311–315.

Tokunaga S., Wasay S.A., Park S.W., Removal of arsenic(V) ion from aqueous solutions by lanthanum compounds, *Water Science & Technology*. (1997) 35(7), 71–78.

Tolmacheva Y.A., Davydov A.T., Investigation of the exchange of sulfate for chloride and iodide ions on the anion exchanger N–O under flow conditions, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* (1960) 34(6), 1260–1264.

Tong-Shuang L., Zhan-Hui Z., Yong-Jian G. A rapid preparation of acylals of aldehydes catalysed by  $Fe^{3+}$ -montmorillonite. *Synthetic Communications* (1998) 28, 4665–4671.

Ugurlu A., Salman B., Phosphorus removal by fly ash, *Environment International* (1998) 24 911–918.

Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, *Journal of Environmental Management* (2015) 151, 326–342.

Van Oosterhout F., Lürling M., Effects of the novel ‘Flock & Lock’ lake restoration technique on *Daphnia* in Lake Rauwbraken (The Netherlands), *Journal of Plankton Research* (2011) 33, 255–263.

Van Oosterhout F., Lürling M., The effect of phosphorus binding clay (Phoslock) in mitigating cyanobacterial nuisance: a laboratory study on the effects on water quality variables and plankton, *Hydrobiologia* (2013) 710, 265–277.

Vinsova H., Konirova R., Koudelkova M., Jedinakova-Krizova V., Sorption of technetium and rhenium on natural sorbents under aerobic conditions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2004) 261(2), 407–413.

Vopel K., Gibbs M., Hickey C.W., Quinn J., Modification of sediment-water solute exchange by sediment-capping materials: effects on O<sub>2</sub> and pH. *Marine and Freshwater Research* (2008) 59, 1101-1110.

Wang S.B., Huang W.W., Zhu Z.H., Li L., Yao X.D., Rudolph V., Haghseresht F., Phosphate removal from wastewater using red mud, *Journal of Hazardous Materials* (2008) 158, 35–42.

Wang T.C.; Vermeulen N.A.; Kim I.S.; Martinson A.B.; Stoddart J.F.; Hupp J.T., Farha O.K., Scalable synthesis and postmodification of a mesoporous metal-organic framework called NU-1000. *Nature Protocols*. (2016) 11(1), 149–162.

Wang Y., Reardon E.J., A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters, *Applied Geochemistry* (2001) 16, 1241–1249.

Wang Z., Fan Y., Li Y., Qu F., Wu D., Klong H., Synthesis of zeolite/hydrous lanthanum oxide composite from coal fly ash for efficient phosphate removal from lake water, *Microporous and Mesoporous Materials* (2016) 222, 226–234.

Wasay S.A., Haran M.J., Tokunaga S., Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel, *Water Environment Research*, (1996) 68(3), 295–300.

Welch A.H., Lico M.S., Hughes J.L., Arsenic in Ground Water of the Western United States, *Groundwater*, (1988) 26(3), 333–347.

Wetzel R.G., *Limnology, Lake and River Ecosystems*, 3rd ed. Academic Press, San Diego, (2001), 49

Woo T.H., Atmospheric modeling of radioactive material dispersion and health risk in Fukushima Daiichi nuclear power plants accident. *Annals of Nuclear Science and Engineering* (2013) 53, 197–201.

World Health Organization, *Preventing Disease through Healthy Environments, Exposure to Lead: a Major Public Health Concern*, WHO, Geneva, Switzerland, 2010.

Wu H., Wu Y., Chen Z., Wei Y.Z., Adsorption behaviors of iodide anion on silver loaded macroporous silicas. *Nucl. Sci. Tech.* 201526

Xi J., He M., Lin C., Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: kinetics, thermodynamics and anion competition, *Microchemical Journal* (2011) 97, 85–91.

Xu C., Zhang S., Sugiyama Y., Ohte N., Ho Y.F., Fujitake N., Kaplan D.I., Yeager C.M., Schwehr K., Santschi P.H., Role of natural organic matter on iodine and <sup>239</sup>, <sup>240</sup> Pu distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan, *Journal of Environmental Radioactivity* (2016) 153, 156–166.

Xue Y., Hou H., Zhu S., Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag, *Journal of Hazardous Materials* (2009) 162 973–980.

Yamaguchi N., Nakano M., Takamatsu R., Tanida H., Inorganic iodine incorporation into soil organic matter: evidence from iodine K-edge X-ray absorption near-edge structure. *Journal of Environmental Radioactivity* (2010) 101, 451–457.

Yan L., Xu Y., Yu H., Xin X., Wei Q., Du B., Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 244–250

Yin H., Kong M., Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent, *Desalination* 351 (2014) 128–137.

Zamparas M., Gianni A., Stathi P., Deligiannakis Y., Zacharias I. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites, *Applied Clay Science*. (2012) 62-63, 101-106.

Zeng L., Li X., Liu J. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings, *Water Research* (2004) 38, 1318–1326.

Zhang H., Gao X., Guo T., Li Q., Liu H., Ye X., Guo M., Wu Z., Adsorption of iodide ions on a calcium alginate-silver chloride composite adsorbent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2011) 386, 166–171.



Zhang X., Gu P., Li X., Zhang G., Efficient adsorption of radioactive iodide ion from simulated wastewater by nano Cu<sub>2</sub>O/Cu modified activated carbon *Chemical Engineering Journal* (2017) 322, 129–139

Zhang X., Stewart S., Shoesmith D.W., Wren J.C., Interaction of aqueous iodine species with Ag<sub>2</sub>O/Ag surfaces, *Journal of the Electrochemical Society*, (2007) 154 (4), F70–F76.

Zhang Y., Yang M., Huang X., Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere*, (2003), 51(9), 945.

Zhu J., Pigna M., Cozzolino V., Caporale A.G., Violante A. Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite: Effect of organic and inorganic ligands, *Journal of Hazardous Materials* (2011) 189(1-2), 564–571.